



Diana Vizeu Temporão

Licenciada em Ciências de Engenharia Civil

Grouts à base de geopolímero e cal hidráulica natural para a consolidação de alvenarias antigas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre
em Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientador: Luís Gonçalo Correia Baltazar,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Vicente da Silva

Arguente: Prof.^a Doutora Maria Teresa Varanda Cidade

Vogal: Prof. Doutor Luís Gonçalo Correia Baltazar



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2019

Copyright Diana Vizeu Temporão, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, prestar um enorme agradecimento ao Professor Luís Baltazar, orientador deste trabalho, por me ter aceite e confiado esta dissertação bem como toda a disponibilidade, conhecimentos, sugestões e críticas. Um agradecimento também ao Engenheiro Vítor Silva, por todo o apoio prestado no decorrer dos ensaios laboratoriais, ao departamento de Ciência dos Materiais e ao CENIMAT/i3N pela disponibilidade dos seus equipamentos e laboratórios.

Em segundo lugar, deixar um agradecimento a todos os meus colegas e amigos de curso por todos os momentos passados e por me terem feito companhia ao longo deste percurso académico.

Por último, quero agradecer à minha família e amigos pelo apoio, por me terem dado força e por acreditarem que eu era capaz de concluir esta etapa da minha vida. Em particular, quero agradecer à minha mãe, que esteve sempre presente, nunca me deixou desistir e ajudou-me a ultrapassar todos os obstáculos que foram surgindo.

Resumo

Atualmente existe um grande interesse na conservação e reabilitação de edifícios antigos que, como é natural, estiveram sujeitos a diversos fenómenos de degradação ao longo dos anos. A injeção de *grouts* é uma das técnicas mais utilizadas na consolidação de alvenarias de pedra de múltiplos panos. Este procedimento permite o aumento da resistência, compacidade e estabilidade da estrutura, mantendo o seu aspeto original.

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidas várias investigações com o intuito de criar novos materiais de construção sustentáveis que permitam reduzir a dependência dos ligantes tradicionais à base de cimento. Neste sentido, surgem os geopolímeros, materiais com propriedades de ligante, com uma vasta gama de aplicações e com baixo impacto ambiental pois, para a sua produção, é apenas necessário uma fonte de sílica e alumina e um ativador alcalino.

A presente dissertação tem como objetivo o estudo das propriedades, no estado fresco e endurecido, de *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica natural (NHL) para a consolidação de alvenarias antigas. Foram formulados *grouts* de cal hidráulica natural com dosagens variáveis de geopolímero, constituído por cinzas volantes e solução aquosa de hidróxido de sódio. Durante a campanha experimental realizaram-se ensaios reológicos, de estabilidade, resistência mecânica, porosidade aberta, absorção de água, secagem e resistência ao ataque por cloretos.

Os resultados demonstram que os *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica natural possuem diversas vantagens no que diz respeito à estabilidade e às propriedades no estado endurecido, sendo os melhores valores obtidos para os *grouts* sem qualquer percentagem de NHL. Em relação ao comportamento reológico, este tipo de *grouts* apresentou um comportamento reofluidificante, semelhante aos *grouts* à base de cal hidráulica natural, no entanto, algumas composições (com aumento da dosagem de NHL) apresentaram valores reológicos demasiado elevados para serem injetáveis.

De uma forma global, podemos concluir que os *grouts* à base de geopolímero surgem como uma alternativa viável para a consolidação de alvenarias antigas.

Termos chave: ativador alcalino, cal hidráulica natural, cinzas volantes, geopolímero, *grouts*, hidróxido de sódio.

Abstract

Currently there is a great interest in the conservation and rehabilitation of old buildings that have been subject to several phenomena of degradation over the years. Grout injection is one of the most widely used techniques for consolidating multi-leaf stone masonry. This procedure allows the increasing of strength, compactness and stability of the structure, while retaining its original appearance.

In the last decades several investigations have been developed with the intention of creating new sustainable building materials that allows reduce the dependence on traditional cement-based binders. In this sense, appear geopolymers, materials with binder properties, a wide range of applications and low environmental impact, because for their production they only need a source of silica and alumina and an alkaline activator.

The present dissertation studies the fresh and hardened properties, of grouts composed of geopolymer and natural hydraulic lime (NHL) for consolidation of old masonry. Grouts of natural hydraulic lime were formulated with varying amounts of geopolymer, produced with fly ash and aqueous solution of sodium hydroxide. During the experimental campaign, rheological, stability, mechanical resistance, open porosity, water absorption, drying and durability tests were performed.

The results demonstrate that geopolymer and natural hydraulic lime based grouts have several advantages regarding the stability and hardened state properties. The best values were obtained by the grouts without any percentage of NHL. Regarding the rheological behavior, this type of grouts presented a shear thinning behavior, similar to the grouts based on natural hydraulic lime, however, some compositions (with increased NHL dosage) presented rheological values too high to be injected.

In a global way, we can conclude that geopolymer grouts appear as a viable alternative for the consolidation of old masonry.

Keywords: alkaline activator, natural hydraulic lime, fly ash, geopolymer, grouts, sodium hydroxide.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura e organização da dissertação	3
2. Consolidação da alvenaria antiga e geopolímeros.....	5
2.1 Alvenaria de pedra antiga	5
2.1.1 Caracterização de alvenarias de pedra antiga	6
2.1.2 Tipologia	6
2.1.3 Materiais constituintes das alvenarias.....	8
2.1.4 Fragilidades e modos de falha das alvenarias de pedra de múltiplos panos.....	11
2.1.5 Conservação e consolidação de alvenarias antigas	14
2.2 <i>Grouts</i> de injeção em alvenarias	15
2.2.1 Requisitos dos <i>grouts</i> de injeção.....	16
2.2.2 Formulação dos <i>grouts</i> de injeção	19
2.2.3 Técnicas de injeção	23
2.3 Noções gerais de reologia	24
2.4 Geopolímeros	31
2.4.1 Formação e estrutura dos geopolímeros – Geopolimerização	32
2.4.2 Composição dos geopolímeros	35
2.4.3 Propriedades e características dos geopolímeros.....	38
2.4.4 Aplicações dos geopolímeros	39
3. Métodos e procedimentos experimentais	43
3.1 Planificação da campanha experimental	44
3.2 Materiais	44
3.2.1 Cal hidráulica natural	44
3.2.2 Superplastificante.....	45
3.2.3 Cinzas volantes	45
3.2.4 Solução ativadora de hidróxido de sódio.....	46
3.3 Constituição dos <i>grouts</i>	47
3.3.1 Procedimento de amassadura	48
3.3.2 Provetes prismáticos	49
3.4 Ensaio realizados no estado fresco.....	51

3.4.1	Estabilidade	51
3.4.2	Medições reológicas.....	53
3.5	Ensaio realizado no estado endurecido	55
3.5.1	Massa volúmica	55
3.5.2	Porosidade aberta	56
3.5.3	Resistência mecânica	57
3.5.4	Absorção de água por capilaridade.....	58
3.5.5	Secagem	60
3.5.6	Resistência ao ataque por cloretos	61
4.	Apresentação e discussão dos resultados	63
4.1	Caracterização dos <i>grouts</i> no estado fresco	63
4.1.1	Estabilidade	63
4.1.2	Medições reológicas.....	65
4.2	Caracterização dos <i>grouts</i> no estado endurecido.....	69
4.2.1	Massa volúmica	69
4.2.2	Porosidade aberta	70
4.2.3	Resistência à tração por flexão	71
4.2.4	Resistência à compressão	72
4.2.5	Absorção de água por capilaridade.....	74
4.2.6	Secagem	76
4.2.7	Resistência ao ataque por cloretos	78
4.3	Síntese dos resultados obtidos e conclusões gerais	80
4.3.1	Estabilidade e medições reológicas.....	81
4.3.2	Resistência mecânica e porosidade aberta.....	82
4.3.3	Comportamento face à água e resistência aos cloretos	83
5.	Conclusões e desenvolvimentos futuros	85
5.1	Considerações finais.....	85
5.2	Desenvolvimentos futuros	86
	Referências Bibliográficas	87

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Exemplo de edifício de alvenaria de pedra antiga	6
Figura 2.2 – Tipologia das paredes quanto à secção. (a) Pano simples; (b) pano duplo; (c) pano triplo	7
Figura 2.3 – Exemplo de alvenaria de pedra de três panos	7
Figura 2.4 – Tipologia das paredes quanto à solução construtiva. (a) Alvenaria de pedra seca; (b) alvenaria ordinária; (c) alvenaria de pedra aparelhada	8
Figura 2.5 – Ciclo da cal aérea	10
Figura 2.6 – Fendilhação nas faces e no interior das paredes	12
Figura 2.7 – Evolução do fenómeno de fluência: (a) Distribuição de tensões ao longo dos paramentos e do núcleo; (b) Encurvamento dos paramentos exteriores; (c) Concentração de tensões no núcleo após a sua desconexão com os paramentos e princípio de deformação do mesmo.....	12
Figura 2.8 – Desagregação/colapso de um paramento exterior da parede	13
Figura 2.9 – Tipos de dispersão do SP: (a) Repulsão estérica; (b) Repulsão electroestática; (c) Repulsão eletroestérica	22
Figura 2.10 – Técnica de injeção de <i>grouts</i>	23
Figura 2.11 – Modelo conceptual de placas paralelas	25
Figura 2.12 – Comportamento de diferentes fluidos. (a) Curvas de fluxo; (b) Curvas de viscosidade.....	27
Figura 2.13 – Curvas de fluxo de fluidos viscoplásticos. 1) Fluido reofluidificante; 2) Fluido de Bingham; 3) Fluido reoespessante	28
Figura 2.14 – Curvas de fluxo de fluidos tixotrópicos	29
Figura 2.15 – Tipos de poli(sialatos).....	33
Figura 2.16 – Modelo conceptual da geopolimerização	34
Figura 2.17 – Microestrutura de geopolímeros com NaOH como ativador alcalino: (a) metacaulino; (b) cinzas volantes	36
Figura 2.18 – Morfologia das partículas de cinzas volantes.....	37
Figura 2.19 – Aplicações bem-sucedidas dos geopolímeros.....	40
Figura 3.1 – Esquema sequencial de ensaios	44
Figura 3.2 – Hidróxido de sódio. (a) Sólido (soda cáustica); (b) Solução com concentração 12M	47

Figura 3.3 – Equipamento e material utilizado na elaboração dos <i>grouts</i> : (a) Balança 1; (b) Balança 2; (c) Mistura dos constituintes sólidos; (d) Recipiente utilizado para a mistura; (e) Misturadora; (f) Mistura concluída	49
Figura 3.4 – Moldes para a realização dos provetes <i>standard</i> : (a) Preparação dos moldes; (b) Moldes com <i>grout</i> de referência; (c) Moldes com <i>grout</i> à base de geopolímero..	50
Figura 3.5 – Provetes desmoldados	51
Figura 3.6 – Ensaio de estabilidade: (a) Realização do ensaio; (b) Corpo de diâmetro conhecido	52
Figura 3.7 – Reómetro rotacional Bohlin Gemini HR ^{nano} , Malvern Instruments	54
Figura 3.8 – Geometria utilizada durante as medições reológicas: (a) Prato inferior forrado com <i>parafilm</i> ; (b) Geometria para impedir a fuga da amostra pelas extremidades do prato inferior.	54
Figura 3.9 – Ensaio de massa volúmica e porosidade aberta: (a) Provetes no exsicador imersos em água com pressão 2667Pa; (b) Provetes no exsicador imersos em água à pressão atmosférica	56
Figura 3.10 – Ensaio de massa volúmica e porosidade aberta: (a) e (b) Pesagens hidrostática; (c) Pesagem saturada.....	56
Figura 3.11 – Ensaio de resistência à tração por flexão.....	57
Figura 3.12 – Ensaio de resistência à compressão: (a) Realização do ensaio; (b) Provetes depois de ensaiados	58
Figura 3.13 – Ensaio de absorção de água por capilaridade; (a) Impermeabilização dos provetes; (b) Caixa estanque; (c) Tabuleiro com rede de borracha	59
Figura 3.14 – Ensaio de secagem	60
Figura 3.15 – Ensaio de resistência ao ataque por cloretos: (a) Provetes imersos no interior do recipiente; (b) Provetes no fim do ensaio; (c) Pormenor da penetração de sais num provete	62
Figura 4.1 – Ensaio de estabilidade: registo de perda de massa volúmica (%) em função do tempo	64
Figura 4.2 – Quebra de massa volúmica (%) do <i>grout</i> para os tempos parciais de 10, 30, 60 e 90 minutos com resultados de Baltazar <i>et al.</i> , (2015) e Telha (2015).....	65
Figura 4.3 – Curvas de fluxo experimentais (pontos) e ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley (linhas)	66
Figura 4.4 – Parâmetros reológicos pelo modelo de Herschel-Bulkley: (a) Tensão de cedência; (b) Consistência	67
Figura 4.5 – Índice de fluidez das misturas pelo modelo de Herschel-Bulkley	68

Figura 4.6 – Resultados de massa volúmica.....	69
Figura 4.7 – Resultados de porosidade aberta.....	70
Figura 4.8 – Resultados da resistência à flexão.....	71
Figura 4.9 – Resultados da resistência à compressão.....	73
Figura 4.10 – Curvas de absorção de água por capilaridade.....	74
Figura 4.11 – Coeficiente de capilaridade.....	75
Figura 4.12 – Curvas de secagem.....	76
Figura 4.13 – Taxa de secagem.....	77
Figura 4.14 – Índice de secagem.....	78
Figura 4.15 – Ensaio de resistência ao ataque por cloretos: registo da perda de massa ao longo de 10 ciclos.....	79

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Resumo dos requisitos de uma calda de injeção.....	18
Tabela 2.2 – Resumo das aplicações/tipos de geopolímeros	41
Tabela 3.1 – Características da cal hidráulica natural NHL5 de acordo com o fornecedor	45
Tabela 3.2 – Características do superplastificante Sika® ViscoCrete-225® Powder	45
Tabela 3.3 – Características e composição química das cinzas volantes	46
Tabela 3.4 – Características do hidróxido de sódio.....	46
Tabela 3.5 – Composição dos <i>grouts</i> (valores apresentados em massa).....	48
Tabela 4.1 – Síntese dos resultados obtidos nos ensaios realizados	80

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

A (m^2) - Unidade de área

CC ($\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{Vmin}$) - Coeficiente de Capilaridade

F (N) - Força

h (m) - Altura

HR (%) - Humidade Relativa

IF - Índice de fluidez

IS - Índice de secagem

K ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$) - Índice de consistência

m (Kg) - Massa

MV (Kg/m^3) - Massa Volúmica (ensaio)

M (g/mol) - Massa molar

n (mol) - Número de mol

n - Índice de potência

η_a (Pa.s) - Viscosidade aparente

η_p (Pa.s) - Viscosidade plástica

ρ (Kg/m^3) - Massa Volúmica

PA (%) - Porosidade Aberta

Rc (MPa) - Resistência à compressão

Rt (MPa) - Resistência à tração

TS ($\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) - Taxa de secagem

τ (Pa) - Tensão de corte

τ_0 (Pa) - Tensão de cedência

V (m/s) - Velocidade

w (%) - Teor de água

$\dot{\gamma}$ (s⁻¹) - Taxa de corte

ASTM - American Society for Testing and Materials

a/l - Água/ligante

CV - Cinzas volantes

DCM/UNL - Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa

DEC/UNL - Departamento de Engenharia Civil da Universidade Nova de Lisboa

EN - European Norm (Norma Europeia)

EPS - Poliestireno expandido

FA - Fly ash (cinzas volantes)

FCT - Faculdade de Ciências e Tecnologia

NHL - Cal hidráulica Natural

NP - Norma Portuguesa

PCE - Policarboxilato

SA - Superfície específica

SP - Superplastificante

s/l - Solução/ligante

Vs - Versus

wt% - Percentagem em peso de ligante

w/b - Water/binder

Nomenclatura dos Grouts

Gref - *grout* de referência com 0.4% SP, 50% a/l

Geo20CV - *grout* à base de geopolímero com 20% CV, 80% NHL, 0.4% SP, 68% s/l

Geo50CV - *grout* à base de geopolímero com 50% CV, 50% NHL, 0.4% SP, 68% s/l

Geo80CV - *grout* à base de geopolímero com 80% CV, 20% NHL, 0.4% SP, 68% s/l

Geo100CV - *grout* à base de geopolímero com 100% CV, 0.4% SP, 68% s/l

1. Introdução

1.1 Enquadramento do tema

Atualmente é demonstrado pela sociedade em geral um grande interesse na reabilitação e conservação de edifícios antigos sejam eles monumentos com valor patrimonial inatingível ou edifícios de habitação localizados em centros históricos e urbanos. O desenvolvimento destas áreas de construção civil está associado não só, a um decréscimo das obras de construção nova, devido à crise mundial que ocorreu nos últimos anos, mas também à consciencialização, cada vez maior, do valor histórico, arquitetónico e cultural que os edifícios e monumentos antigos envergam.

Os edifícios antigos podem apresentar diversos estados de degradação por efeito de ações ambientais, falta de manutenção e envelhecimento natural. O conhecimento das anomalias existentes é essencial para sucesso de qualquer intervenção realizada. Para tal, é necessário fazer um diagnóstico exaustivo do edifício de alvenaria em causa de modo a escolher a técnica mais adequada para a sua conservação (Binda *et al.*, 2000). Qualquer tipo de intervenção seja realizada com materiais tradicionais ou com materiais inovadores, deve respeitar um conjunto de princípios e requisitos fundamentais definidos nas cartas de Atenas (1931) e de Veneza (1964), no sentido de salvaguardar a integridade e a história da estrutura.

Até meados do século XX, a grande maioria dos edifícios era construída com recurso a paredes de alvenaria de pedra de múltiplos panos, formada por dois paramentos exteriores rígidos e por um espaço interior preenchido com vários elementos de fraca qualidade. Este tipo de solução construtiva é caracterizado pela presença de vazios no seu interior, pela inexistência de ligações transversais entre os panos e pela fraca resistência mecânica do material do núcleo. Estas fragilidades estruturais levam a um comportamento não monolítico da alvenaria face às solicitações a que poderá estar sujeita (Anzani *et al.*, 2004; Vintzileou, 2011).

Os geopolímeros surgiram como uma alternativa sustentável ao cimento *Portland*. Como é sabido, na produção do cimento, existe consumo de uma grande quantidade de recursos naturais não renováveis, um elevado gasto de energia e a libertação de gases, como o dióxido de carbono, responsáveis pelo efeito de estufa. Para produzir os geopolímeros apenas é necessário um material precursor rico em sílica e alumina, normalmente proveniente de desperdícios industriais, e um ativador alcalino. A junção destes dois elementos permite criar

uma substância com propriedades e características semelhantes às do cimento com o benefício de contribuir para a redução da pegada ecológica. Outra vantagem dos geopolímeros é a versatilidade que apresentam pois, dependendo da escolha dos materiais precursores e dos ativadores alcalinos, é possível obter formulações com características distintas, podendo moldar o seu comportamento à utilização e requisitos pretendidos (Davidovits, 1994; Arulrajah *et al.*, 2017; Colagelo *et al.*, 2018).

Uma das técnicas mais utilizadas na conservação da alvenaria de pedra de múltiplos panos é a injeção de *grouts*, que permite a consolidação do material granular localizado no interior da parede e a criação de ligações entre o núcleo e os diversos panos, aumentando assim a compacidade, resistência mecânica e homogeneidade da parede. A formulação de um *grout* é uma tarefa desafiante uma vez que é necessário aliar boas características no estado fresco, que permita a injeção no interior da parede e o preenchimento de todos os vazios existentes, a um bom comportamento no estado endurecido, que possibilite a consolidação da parede injetada (Bras & Henriques, 2009; Baltazar *et al.*, 2013b). Apesar de ser uma técnica irreversível é muito utilizada principalmente quando se pretende preservar o aspeto original do edifício. Para além disso pode ser aplicada várias vezes na mesma estrutura e em simultâneo com outras técnicas de conservação.

Ao longo da presente dissertação vai ser estudada a tecnologia dos geopolímeros aplicada aos *grouts* de injeção. Para isso foram formulados *grouts* de cal hidráulica natural com geopolímero à base de cinzas volantes e solução aquosa de hidróxido de sódio.

1.2 Objetivos

O trabalho desenvolvido ao longo da dissertação tem como objetivo caracterizar o comportamento físico e mecânico de *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica natural e avaliar a viabilidade da sua utilização, como alternativa aos *grouts* tradicionais, na consolidação de alvenarias antigas de múltiplos panos.

Os ensaios realizados durante a campanha experimental tiveram como principal orientação:

- Conhecimento das características dos *grouts* no estado fresco, nomeadamente estabilidade e propriedades reológicas;
- Conhecimento das características dos *grouts* no estado endurecido, nomeadamente resistência mecânica, porosidade aberta, capilaridade, secagem e resistência ao ataque por cloretos;
- Análise da influência dos geopolímeros na performance dos *grouts* cal hidráulica natural.

1.3 Estrutura e organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

No primeiro capítulo, é efetuado um enquadramento dos temas abordados, são estabelecidos os objetivos e refere-se a organização e estrutura deste trabalho.

No capítulo 2 apresenta-se a fundamentação teórica que foi recolhida de estudos, pesquisas e resultados experimentais anteriores já publicados. Este capítulo engloba portanto a análise das alvenarias de pedra antigas, a caracterização dos *grouts* quanto às suas prioridades e requisitos e, por fim, uma introdução aos geopolímeros incluindo a sua formação, estrutura, características e aplicações da área da engenharia civil.

No terceiro capítulo, inicia-se a apresentação da campanha experimental identificando todos os materiais usados na formulação das diferentes composições de *grout*. Segue-se uma descrição detalhada dos ensaios realizados no estado fresco e endurecido.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados obtidos durante a campanha experimental, efetuadas análises e comparações tendo por base estudos semelhantes realizados por outros autores.

Finalmente, o quinto e último capítulo refere-se às conclusões retiradas da discussão dos resultados e são apresentadas novas propostas para desenvolvimentos futuros.

2. Consolidação da alvenaria antiga e geopolímeros

2.1 Alvenaria de pedra antiga

Ao longo deste capítulo vão ser analisadas as construções de alvenaria de pedra antiga, a sua tipologia, os materiais que as constituem e as suas características. Também vão ser comentados os principais problemas que existem neste tipo de construção assim como as soluções de reabilitação possíveis, de modo a perpetuar o património edificado.

Define-se alvenaria como um conjunto de unidades de alvenaria (tijolos, blocos, pedras, etc.) unidas geralmente por argamassa, que possui propriedades mecânicas intrínsecas capazes de constituir elementos estruturais. No caso de paredes de alvenaria de edifícios antigos é usada a pedra como material de unidade elementar (Luso, 2012).

Como referido por Binda *et al.* (1997), as principais características das alvenarias de pedra antiga são a heterogeneidade, devido à presença de materiais distintos como pedras, argamassa e outros; falta de ligação entre os panos exteriores e interior das paredes; fraca adesão entre a argamassa e as pedras; elevada espessura de parede e peso próprio; fraca coesão da argamassa nas juntas e entre os elementos que constituem o núcleo; porosidade da parede elevada devido à presença de vazios; e alto teor de humidade devido à penetração de água.

Existem edifícios de alvenaria de pedra com grande valor patrimonial e cultural sendo por isso importante conservar a sua aparência e originalidade. Na perspectiva de conservação, existe um aumento da sensibilidade direccionado para a escolha de materiais de consolidação compatíveis, em termos mecânicos, físicos e químicos, com os materiais originais. Neste âmbito, *grouts* e argamassas à base de cal hidráulica são cada vez mais tidos em conta (em detrimento do cimento) para alcançar a eficácia e durabilidade das intervenções (Valluzzi *et al.*, 2004). Para além disso, a realização de um trabalho de conservação deve ser extremamente bem planeado iniciando-se com o estudo da evolução histórica e recolha de informação relevante, identificação das anomalias e respetivas causas, escolha e aplicação da técnica ou técnicas de intervenção e, por fim, acompanhamento e controlo da eficácia da intervenção.

2.1.1 Caracterização de alvenarias de pedra antiga

Os edifícios e monumentos de carácter histórico são, em muitos casos, constituídos por paredes de alvenaria de pedra, sendo este tipo de construção comum também em edifícios antigos de habitação, tanto em Portugal como na Europa.

Antigamente não existia a facilidade de transporte de materiais dos dias de hoje portanto, a construção de edifícios era realizada com os elementos disponíveis nas redondezas. Desta forma, existe uma grande variedade de paredes de alvenaria de pedra devido, não só à diferença de materiais na sua constituição, como também, às diferentes técnicas de construção utilizadas em cada região. Apesar destas diferenças pode dizer-se, de uma maneira geral, que a alvenaria de pedra é caracterizada pela heterogeneidade dos seus materiais, presença de cavidades e vazios interiores, grande espessura de parede e elevado peso o que proporciona boa resistência à compressão mas fraca resistência à tração e ao corte.

Grande parte das edificações em alvenaria de pedra encontra-se, em certos casos, num elevado estado de degradação pelo que necessitam de intervenção urgente. Isto requer a identificação das deficiências e a aplicação de técnicas de intervenção apropriadas. No caso particular de intervenções em edifícios antigos, a primeira opção a considerar deve ser a conservação dos materiais existentes, se necessário recorrer a reparações pontuais ou a operações de consolidação, mas preservando a integridade do edifício (Luso & Lourenço, 2014).



Figura 2.1 – Exemplo de edifício de alvenaria de pedra antiga (Luso, 2012)

2.1.2 Tipologia

Para perceber o comportamento de uma alvenaria de pedra antiga é necessário identificar os materiais e o modo como foram aplicados. Para isso, ao longo dos anos foram desenvolvidas muitas técnicas de inspeção destrutivas e não destrutivas. Com este

conhecimento é possível classificar as estruturas quanto ao tipo de secção e processo construtivo.

Em relação à tipologia da secção, as paredes de alvenaria de pedra antiga podem ser de um, dois ou múltiplos panos (figura 2.2). A primeira é constituída por uma pedra transversal única; a segunda pode ser realizada por dois paramentos sem ligação (separados por uma junta vertical ao longo da interface de contacto) ou por paramentos ligados por sobreposição das pedras que os constituem; a última é composta por dois paramentos exteriores resistentes, relativamente regulares, separados por espaço interior (núcleo) de fraca qualidade formado por pequenas pedras, areia, argamassa e outro tipo de materiais desagregados.

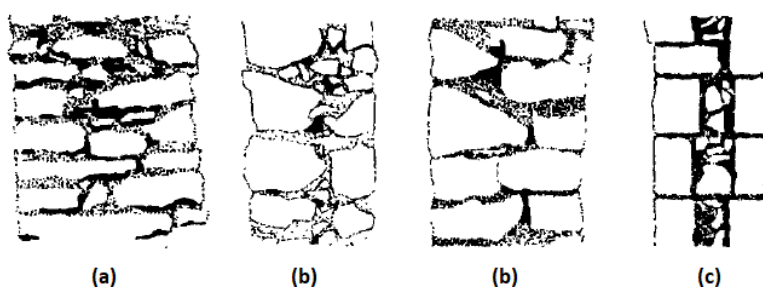


Figura 2.2 – Tipologia das paredes quanto à secção. (a) Pano simples; (b) Pano duplo; (c) Pano triplo (adaptado de (Binda *et al.*, 1997))

A solução construtiva de múltiplos panos era a mais utilizada pois era a que conferia maior estabilidade às estruturas. No entanto, a falta de coesão entre os elementos do núcleo, a existência de vazios e fendas e a conexão deficiente com os panos exteriores levam a um comportamento não monolítico da alvenaria (Bras & Henriques, 2012). Isto significa que a parede não possui um bom comportamento para resistir às forças horizontais (sismos, por exemplo) ou verticais (quando são exercidas de forma excêntrica).



Figura 2.3 – Exemplo de alvenaria de pedra de três panos (adaptado de (Van Germert *et al.*, 2015))

Relativamente à solução construtiva definem-se quatro tipos de construção de parede de alvenaria antiga: alvenaria de pedra regular com juntas secas sem argamassa (alvenaria de pedra seca) (figura 2.4a), alvenaria de pedra irregular com argamassa de ligação (alvenaria ordinária) (figura 2.4b), alvenaria de pedra irregular com enchimento de terra ou entulhos e argamassa de espessura irregular (alvenaria de pedra aparelhada) (figura 2.4c) e, por último, e mais utilizada, a combinação das três técnicas referidas.

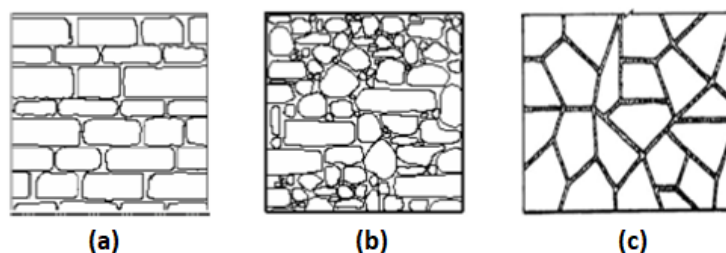


Figura 2.4 – Tipologia das paredes quanto à solução construtiva. (a) Alvenaria de pedra seca; (b) Alvenaria ordinária; (c) Alvenaria de pedra aparelhada (adaptado de (Cardoso, 2015) e (Pagaimo, 2004))

A alvenaria de pedra seca, como foi referido, não possui argamassa de ligação, logo para melhorar a coesão da parede esta técnica requer boa execução no travamento das pedras entre si. A alvenaria ordinária é normalmente executada para ser revestida por argamassa de reboco; pela irregularidade das pedras é necessário, muitas vezes, travá-las com material miúdo, sendo todo o conjunto fixado com argamassa. A alvenaria de pedra aparelhada é constituída por pedras irregular assentes em argamassa apresentando, no paramento que fica à vista, o aspeto de um polígono irregular sendo o seu interior composto por pedra irregular.

2.1.3 Materiais constituintes das alvenarias

As alvenarias de pedra são constituídas essencialmente, como o nome indica, por pedras, no entanto existem outros materiais que podem estar presentes na sua composição como argamassa, agregados e adições. A utilização destes materiais vai depender das tipologias da construção da parede, explicadas no capítulo anterior.

- **Pedra**

A pedra é o elemento principal das paredes de alvenaria antiga pois, para além de conferir beleza e originalidade, é aquele que dá forma e suporta a estrutura. O facto de ser um material muito resistente e duradouro permite ser reutilizado e aplicado noutras construções. A sua utilização é muito versátil, existindo uma grande variedade de formas, tamanhos, cores e

texturas. Estas características aliadas às propriedades físicas e mecânicas vão condicionar o local da parede onde são colocadas. Devido ao seu peso e difícil transporte a grandes distâncias, a escolha do tipo de pedra é feita em função da localização geográfica, da disponibilidade de recursos, do capital económico, da época e do tipo de arte construtiva. Em Portugal, temos o granito presente na zona do Minho e Douro Litoral, o xisto em Trás-os-Montes e Beiras e o calcário na zona de Lisboa e Alentejo (Luso, 2012).

Como qualquer outro tipo de material, a pedra também é suscetível à degradação ao longo do tempo, às ações ambientais e ao desgaste de utilização, surgindo anomalias estéticas e estruturais, como será referido no próximo capítulo.

- *Argamassa*

A argamassa é outro elemento que pode estar presente nas paredes de alvenaria de pedra antiga e, apesar de desempenhar um papel secundário relativamente à pedra, surge como elemento de ligação essencial. A sua função na estrutura vai depender do local onde é aplicada, existindo argamassas de assentamento, de refechamento de juntas, de ligação entre os elementos soltos do núcleo e de reboco (Luso, 2012).

Uma argamassa é constituída pelos seguintes elementos base: água, ligante, agregados e, em alguns casos, adições. O ligante pode ser cal aérea, cal hidráulica ou cimento. Todos eles têm como matéria-prima a pedra calcária e o que os difere vai ser a percentagem de argila e a temperatura de cozedura durante a sua produção. Como refere Rodrigues (2004), quando o carbonato de cálcio está presente em quantidade superior à da argila, obtém-se o calcário margoso; quando está a argila em preponderância, forma-se a marga calcária. A cozedura do calcário puro ($T \approx 850^{\circ}\text{C}$) origina a cal aérea (figura 2.5); a cozedura do calcário margoso ($T \approx 1000^{\circ}\text{C}$) origina cals mais ou menos hidráulicas (conforme o teor de argila); a cozedura da marga calcária ($T \approx 1200^{\circ}\text{C}$) origina os cimentos naturais.

Antigamente, na Europa, o ligante utilizado nas argamassas era exclusivamente a cal aérea. No final do século XIX, com o aparecimento do cimento, a cal perdeu preponderância, e este tornou-se o principal material ligante na construção. Todavia, a aplicação de argamassas de cimento na conservação de edifícios históricos tem consequências negativas, muitas vezes causando mais problemas do que aqueles que existem. Isto ocorre porque o cimento é um material muito rígido, com elevada resistência mecânica, impermeável à água e com maior teor de sais solúveis o que pode danificar alvenarias antigas que, normalmente, não partilham

das mesmas características. Por isso, para levar a cabo um trabalho de reabilitação é crucial saber os materiais de origem e determinar exatamente o tipo de argamassas compatíveis (Martínez *et al.*, 2013).

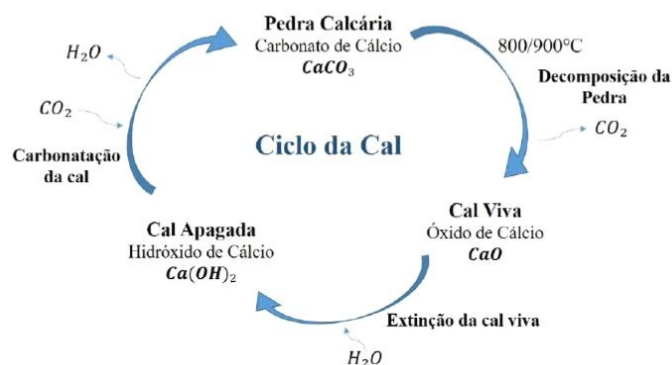


Figura 2.5 – Ciclo da cal aérea (Gouveia, 2017)

- **Agregados e adições**

A areia era o agregado utilizado nas argamassas das alvenarias de pedra antiga. Consoante o local de aplicação da argamassa, assim era escolhida a areia mais adequada. Utilizavam-se areias de granulometrias mais finas e uniformes nas argamassas das camadas exteriores da parede, o que implicava o uso de mais cal na sua conceção. Na prática, isto significava que, do interior para o exterior da parede, as argamassas eram cada vez mais flexíveis e menos rígidas, com um módulo de elasticidade decrescente, o que permitia absorver as dilatações térmicas. Para além disso, a sua estrutura porosa melhorava, por um lado, a capacidade de evaporação e, por outro, dificultava a entrada de água para dentro da parede, protegendo o núcleo da ação da água e de sais (Luso, 2012).

Contudo, estas estratégias muitas vezes não eram suficientes para evitar os problemas que se desenvolviam nas argamassas e consequentemente nas alvenarias. Por isso, a fim de melhorar o desempenho das argamassas surgem as adições à base de pozolanas, pó de tijolo e materiais orgânicos.

As pozolanas são materiais com elevada superfície específica, ricos em sílica e/ou alumina no estado amorfo. A sua adição, nomeadamente em argamassas de cal aérea, pode conferir características hidráulicas a essas argamassas, possibilitando a sua utilização em situações que se pretendam endurecimentos rápidos, tais como, ambientes com elevada humidade relativa ou com fraco contacto com o dióxido de carbono, indispensável para a carbonatação do hidróxido de cálcio da cal aérea (Faria *et al.*, 2012b).

Estes compostos podem ser naturais ou artificiais dependendo da sua origem e da quantidade de sílica e alumina disponíveis na sua composição.

- Pozolanas naturais – resultam de materiais de origem vulcânica e rochas sedimentares com composição química apropriada, sendo utilizadas há milhares de anos na produção de argamassas.
- Pozolanas artificiais – são produzidas a partir de materiais naturais, como pedras caulinas ou outras argilas, ativadas por tratamento térmico, resultantes de subprodutos industriais das centrais termoelétricas, como é o caso das cinzas volantes.

As adições pozolânicas, nas proporções adequadas, melhoram o comportamento das argamassas possibilitando o endurecimento em condições menos favoráveis, aumentando a resistência mecânica, a durabilidade e o desempenho face à ação dos sais.

2.1.4 Fragilidades e modos de falha das alvenarias de pedra de múltiplos panos

As alvenarias de pedra antiga de múltiplos panos são caracterizadas pela presença de vazios no seu interior, pela inexistência de ligações transversais entre os panos e pela fraca resistência mecânica do material do núcleo (Anzani *et al.*, 2004). Estas fragilidades estruturais associadas a fenômenos de deterioração (físicos, químicos e/ou biológicos) vão provocar anomalias nas paredes, destacando-se a fendilhação, a fluência e a desagregação.

- **Fendilhação**

A fendilhação é a anomalia mais comum e a primeira a ser observada (figura 2.6). A existência de diferentes materiais, que se comportam de maneira distinta face às solicitações que a parede está sujeita, promove o aparecimento de tensões de corte. Essas tensões podem provocar o aparecimento de fendas ou fissuras nas pedras, na argamassa ou na ligação entre ambas, tanto à superfície como no interior da parede. A fendilhação pode ser intensificada por vibrações, choques, ventos, entre outros (Van Germert *et al.*, 2015).

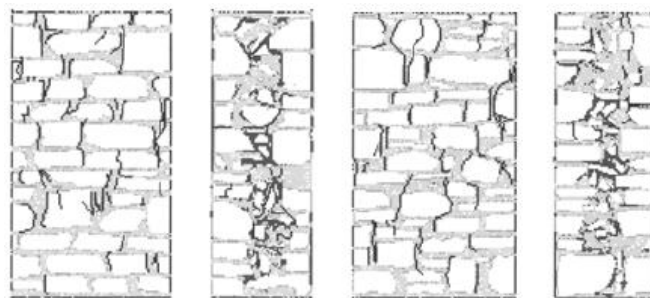


Figura 2.6 – Fendilhação nas faces e no interior das paredes (adaptado de (Valluzzi *et al.*, 2004))

- **Fluência**

O aparecimento de fluência deve-se à acumulação de esforços sob carga elevada. Teoricamente, a carga vertical é distribuída pela secção total da parede, no entanto, como a rigidez dos panos exteriores é superior à rigidez do pano interior da parede, são eles que vão suportar uma parte da carga destinada ao núcleo (figura 2.7a). Este fenómeno acontece porque os panos exteriores não permitem a deformação do núcleo quando está sujeito a forças de compressão. Enquanto a conexão entre estes elementos (núcleo e panos exteriores) for elevada a estabilidade da parede é garantida. Contudo, as diferentes ações de deterioração enfraquecem essa conexão e a argamassa existente no interior, o que resulta num encurvamento dos paramentos exteriores, levando a maior parte da carga a ser suportada pelo núcleo (figura 2.7b). Sendo que o núcleo não está preparado para suportar o peso extra, deforma-se (figura 2.7c), levando a carga novamente para os panos exteriores o que, por sua vez, conduz a novo encurvamento, e assim sucessivamente (Van Germert *et al.*, 2015).

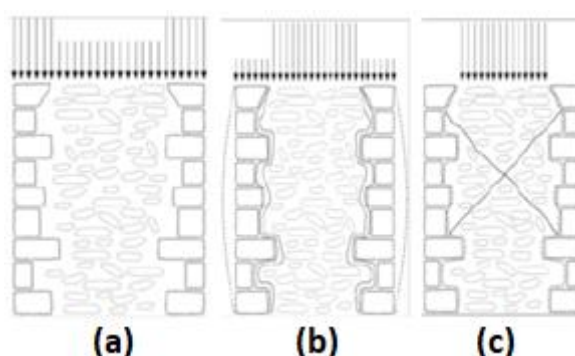


Figura 2.7 – Evolução do fenómeno de fluência: (a) Distribuição de tensões ao longo dos paramentos e do núcleo; (b) Encurvamento dos paramentos exteriores; (c) Concentração de tensões no núcleo após a sua desconexão com os paramentos e princípio de deformação do mesmo (adaptado de (Van Germert *et al.*, 2015))

- **Desagregação**

A desagregação (figura 2.8) acontece quando os ciclos de fluência (explicados no ponto anterior) são de tal forma intensos e persistentes que o núcleo deixa de ter capacidade de suportar qualquer tipo de carga, levando à ocorrência de um corte ao longo do seu plano mais frágil. O mesmo pode acontecer quando a rigidez do núcleo interno é superior aos panos exteriores, originando uma rutura frágil da parede (Welton *et al.*, 2003).

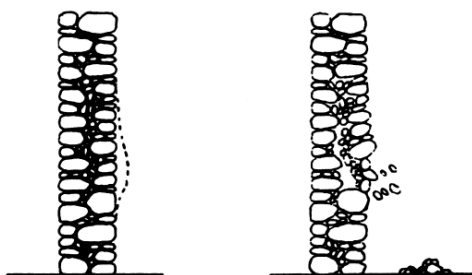


Figura 2.8 – Desagregação/colapso de um paramento exterior da parede (Binda *et al.*, 2000)

Podemos concluir que os modos de falha existentes surgem como consequência uns dos outros. O passar do tempo e os fatores ambientais levam à degradação dos elementos que constituem a parede, particularmente na argamassa, o que resulta num aumento da fendilhação; isto promove a falta de ligação entre os elementos que começam a comportar-se de modo independente uns dos outros originando a fluência; a intensificação das cargas aliada ao enfraquecimento do material causa a desagregação da estrutura.

- **Ação da água**

A água está presente nos fenómenos de deterioração física (passagem de água pelo interior da parede), química (cristalização de sais e corrosão de materiais metálicos) e biológicas (provocada por micro-organismos) pelo que é um dos agentes mais importantes, responsáveis pelo desgaste das alvenarias de pedra.

A água chega às paredes penetrando através de fendas e juntas de assentamento nas faces ou ascende por capilaridade pela base. A passagem da água pelos vazios existentes no interior da parede arrasta consigo os materiais mais finos provocando um aumento desses mesmos vazios. Além disso, muitas vezes transporta consigo sais e micro-organismos que podem reagir com outros compostos e desenvolver anomalias internas e externas, fragilizando ainda mais toda a estrutura e ligações entre os múltiplos panos.

2.1.5 Conservação e consolidação de alvenarias antigas

A reabilitação de edifícios de alvenaria antiga é um tópico de grande interesse, dada a crescente necessidade e vontade de proteger e restaurar a segurança e a funcionalidade deste grande património espalhado por todo o mundo (Almeida *et al.*, 2012). Qualquer tipo de intervenção, seja realizada com materiais tradicionais ou com materiais inovadores, deve respeitar um conjunto de princípios e requisitos fundamentais para salvaguardar a integridade e a história da estrutura.

Esses requisitos, definidos nas cartas de Atenas (1931) e de Veneza (1964), são os seguintes: compatibilidade (física, química, mecânica e estrutural) – as técnicas e os materiais utilizados devem minimizar as alterações nas características e no comportamento original da estrutura; durabilidade – escolher materiais com maior durabilidade de modo a preservar as estruturas por um longo período de vida; reversibilidade – deve ser salvaguardada a possibilidade de facilmente se remover, sem comprometer os materiais originais, os novos elementos resultantes da intervenção, no fim de vida útil ou no caso de revelarem sinais de inadequabilidade; replicabilidade – possibilidade de combinar várias técnicas de reabilitação, em simultâneo ou com outras já existentes (Teixeira, 2013).

Antes de realizar qualquer tipo de intervenção, que respeite os princípios acima referidos, é necessário fazer um diagnóstico exaustivo do edifício de alvenaria em causa. De facto, vários resultados mal sucedidos realçaram a necessidade de uma avaliação adequada antes de qualquer restauração ou reabilitação. Quando não se conhece o estado real dos danos ou a eficiência da reparação, a eficácia de qualquer projeto de intervenção também é desconhecida. O sucesso da prevenção e da reabilitação apenas é alcançado, quando o diagnóstico do estado dos danos do edifício for cuidadosamente realizado (Binda *et al.*, 2000).

A avaliação do estado da estrutura pode iniciar-se com uma primeira inspeção visual, com registo de todas as anomalias visíveis e pormenores relevantes; segue-se a realização de um conjunto de ensaios que podem ser ligeiramente destrutivos ou não-destrutivos. Os ensaios não-destrutivos, como ensaios de termografia, sónicos e com video-endóscopio, têm a vantagem de não introduzir qualquer alteração na estrutura e fornecem uma avaliação preliminar das características mecânicas dos materiais. As técnicas de ensaio não-destrutivas não permitem, em geral, quantificar parâmetros que caracterizem o comportamento específico dos vários materiais constituintes duma estrutura, apesar de fornecerem uma visão qualitativa dos materiais. A informação mais detalhada sobre as características dos materiais

deve, tanto quanto possível, ser apoiada em ensaios específicos que introduzam pequenas perturbações na estrutura (recolha de amostras, por exemplo) (Rosa, 2013).

Dentro das técnicas de reabilitação existentes destacam-se as seguintes: consolidação de paredes com injeção de *grout*, remoção e reposição dos materiais deteriorados, reconstrução parcial ou total e inclusão de armaduras metálicas através de aplicação de pregagens ou pré-esforço.

No decorrer desta dissertação será desenvolvido o estudo da consolidação de alvenarias antigas através da injeção de *grouts* à base de geopolímeros e NHL. Esta técnica tem como objetivo a consolidação do material granular localizado no interior da parede e a criação de ligações entre o núcleo e os diversos panos, aumentando assim a compacidade, resistência e homogeneidade da parede (Bras & Henriques, 2009).

2.2 *Grouts* de injeção em alvenarias

A injeção de *grouts*, sejam eles de cimento, cal ou resinas orgânicas, é uma técnica cada vez mais utilizada na conservação de alvenarias antigas. Tem como objetivo o preenchimento de fissuras e vazios interiores, de grande ou pequena dimensão, de modo a tornar o interior da alvenaria num meio contínuo.

Grout define-se como uma suspensão concentrada de partículas de ligante em água e, em certos casos, adjuvantes e/ou adições. A técnica de injeção de *grouts* em alvenarias de múltiplos panos tem como propósito aumentar a compacidade da parede e criar ligações entre os vários panos de modo a melhorar o comportamento monolítico da estrutura e a sua resistência a cargas permanentes, sem alterar a morfologia inicial do elemento (Bras & Henriques, 2009; Baltazar *et al.*, 2013b).

No entanto, o preenchimento dos vazios no interior da alvenaria deteriorada não é um desafio fácil, pois são vários os parâmetros que estão envolvidos. A distância entre os orifícios, a pressão de injeção, a estabilidade, as propriedades reológicas das caldas, a capacidade de absorção de água e a condição geral da alvenaria (quantidade de fendas e a sua dimensão) são fatores muito importantes (Van Rickstal, 2001; Gonçalves, 2013).

Uma vez que a injeção de *grouts* é uma intervenção irreversível, a formulação do *grout*, assim como o método de aplicação nas estruturas históricas, tem de satisfazer uma série de

requisitos de desempenho. Esses requisitos envolvem aspetos de injetabilidade, resistência e durabilidade, e constituem a base de uma abordagem geral de conservação, antes e depois da intervenção (Kalagri *et al.*, 2010).

Os principais problemas confrontados com a utilização desta técnica relacionam-se com a heterogeneidade dos elementos da alvenaria (materiais com rigidez e resistência diferentes); a fraca penetração e difusão do *grout* devido a dificuldades de injeção; a segregação e/ou retração do *grout*; e a incompatibilidade física e química do *grout* com os materiais originais da alvenaria. Portanto, podemos afirmar que a qualidade da consolidação depende das características da alvenaria e do comportamento do *grout* (Bras *et al.*, 2010).

Apesar de ser uma técnica irreversível e com algumas dificuldades de aplicação e formulação, a injeção de *grouts* constitui, muitas vezes, a opção mais indicada a utilizar em edifícios de reconhecido valor histórico e/ou arquitetónico, sempre que seja necessário intervir e preservar o aspeto original. Para além disso pode ser aplicada várias vezes na mesma estrutura e em simultâneo com outras técnicas de conservação.

2.2.1 Requisitos dos *grouts* de injeção

Um *grout* deve ter como características gerais reduzida viscosidade e alta penetrabilidade. As suas especificações envolvem um conhecimento sobre a capacidade de escoamento dentro do núcleo da alvenaria e a compatibilidade física e química com os materiais originais presentes nas edificações históricas. Não obstante, as propriedades do *grout* são afetadas por diversos parâmetros, que incluem o tipo e a composição do ligante, a relação água/ligante (a/l), o procedimento de mistura (tipo de misturadora, tempo e sequência de mistura), o tipo e dosagem de adjuvantes e de adições e as condições ambientais, como a temperatura e humidade, que podem alterar a capacidade de injeção do *grout* (Baltazar *et al.*, 2013a; Baltazar *et al.*, 2012; Frade, 2015).

Para além do conhecimento das características mecânicas, a formulação do *grout* envolve o estudo das suas propriedades no estado fresco, onde são exigidas algumas características de desempenho como elevada fluidez, capacidade de retenção de água, estabilidade e mínima ou nenhuma segregação, de modo a maximizar a penetração e a difusão do *grout*. As propriedades do *grout* no estado fresco parecem ser tão importantes como as propriedades no estado endurecido, visto que a consistência do *grout* é uma característica essencial para que exista um eficaz preenchimento dos vazios da alvenaria. Deste modo, a

otimização da injeção do *grout* é uma tarefa da maior importância (Jorne *et al.*, 2015a; 2015b; Bras & Henriques, 2009).

A temperatura é um dos fatores que influencia as propriedades frescas do *grout* e a injetabilidade deste, pois altas temperaturas podem originar uma maior floculação entre as partículas (Baltazar *et al.*, 2014). No entanto, temperaturas abaixo dos 5°C podem tornar-se nocivas para o *grout* devido à fraca agitação molecular entre partículas e causar mais facilmente a floculação, para além de poderem levar a endurecimentos mais rápidos ou mesmo congelamento (Bras *et al.*, 2010).

Definem-se de seguida algumas das propriedades mais importantes para a caracterização de caldas de injeção e que devem ser consideradas para assegurar a eficiência destes materiais em trabalhos de reparação e consolidação (Gonçalves, 2013).

Fluidez – capacidade do *grout* de permanecer no estado fluido por tempo suficiente, enquanto ocorre a difusão homogénea nos vazios; esta característica depende fundamentalmente da distribuição granulométrica dos grãos, da natureza, forma e superfície específica das partículas, da percentagem de água de amassadura e do método de mistura da calda (Vintzileou, 2006).

Estabilidade – capacidade da mistura permanecer homogénea, ou seja, exibir as mesmas propriedades (ou muito semelhantes) durante o processo de introdução na alvenaria e, numa fase posterior, em repouso até ao seu endurecimento. A estabilidade de um *grout* está relacionada com a velocidade de realização da amassadura e com adição de adjuvantes, como fluidificantes, redutores de água ou introdutores de ar (Baltazar *et al.*, 2013b). A estabilidade pode ser melhorada com introdução de finos como as cinzas volantes e a sílica de fumo.

Exsudação – migração de água para a superfície, com a formação de uma película de água superficial. Está essencialmente ligada com a relação água/ligante e com a distribuição granulométrica do ligante (Luso *et al.*, 2007).

Segregação – tendência para os materiais se separarem por camadas. Depende essencialmente da quantidade de água utilizada, da forma, dimensão e massa volúmica das partículas (Baltazar *et al.*, 2012).

Injetabilidade – é a capacidade de escoamento da mistura durante um certo período de tempo que permita uma fácil injeção. Esta característica depende de diversos fatores relacionados com o *grout* como a granulometria da parte sólida e fatores relacionados com a

parede e os materiais que a constituem, nomeadamente a absorção de água, a forma e dimensão dos vazios. A dimensão máxima das partículas do *grout* deve ser inferior ao diâmetro dos vazios ou às aberturas dos orifícios a serem preenchidos para se conseguir uma boa aplicação (Gomes, 2016).

Características mecânicas – estão relacionadas com o aumento da coesão e da resistência mecânica da parede. As características mecânicas do *grout* devem ser o mais semelhantes possível às do elemento onde vai ser aplicado, uma vez que o objetivo é aumentar a compacidade e a resistência do conjunto, mas não em demasia a sua rigidez, de modo a que o fluxo de forças permaneça inalterado.

No quadro seguinte apresentam-se os requisitos essenciais que um *grout* deve possuir enquanto material de consolidação de alvenarias antigas.

Tabela 2.1 – Resumo dos requisitos de uma calda de injeção (adaptado de: (Luso *et al.*, 2007))

Requisitos Reológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Pretende-se fluidez durante o processo de injeção e capacidade de penetração uniforme, de modo que todos os vazios sejam preenchidos de igual forma (injetabilidade-propriedades caracterizadas pela homogeneidade, ausência de grumos, com granulometria inferior à dimensão dos vazios a preencher, baixa viscosidade).
Requisitos Químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Deverá ter características químicas estáveis no tempo, ou seja, ser capaz de formar ligações químicas fortes com o material existente através de reações irreversíveis; • Deverá ser resistente aos sais de sulfato de modo a evitar a formação de produtos expansivos e eflorescências.
Requisitos Físicos	<ul style="list-style-type: none"> • O tempo de início de presa deverá ser adequado ao tempo necessário à execução da injeção; • As propriedades higroscópicas deverão ser: insolubilidade em água e estabilidade volumétrica na presença de humidade; • Pretende-se que a calda tenha uma retração baixa; • Ausência de segregações (para evitar heterogeneidades); • Exsudação deve ser mínima (para diminuir presença de vazios quando a mistura estiver no estado endurecido).
Requisitos Mecânicos	<ul style="list-style-type: none"> • As características de resistência mecânica e, essencialmente, de rigidez deverão ser similares aos materiais originais ou apenas ligeiramente superiores; • As caldas e argamassas deverão ter boa e adequada aderência ao suporte para o bom funcionamento do conjunto.

Tabela 2.2 – Resumo dos requisitos de uma calda de injeção (adaptado de: (Luso *et al.*, 2007)) (continuação)

Requisitos Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> • Pretende-se que a calda tenha baixo calor de hidratação para evitar o desenvolvimento de gradientes térmicos que possam prejudicar a aderência ao suporte.
------------------------	--

2.2.2 Formulação dos *grouts* de injeção

Os *grouts* de injeção devem ser corretamente formulados de modo a alcançar o melhor desempenho possível. Isto significa que, para além da resistência, princípios como a ductilidade e a durabilidade da alvenaria têm de ser tidos em consideração, já que uma má escolha da composição do *grout* pode pôr em risco o desempenho e a estabilidade da estrutura (Bras *et al.*, 2010). Para conseguir atingir estes objetivos e cumprir todos os requisitos descritos no capítulo anterior, a simples junção de água e ligante não é suficiente.

Também a escolha do tipo de ligante a utilizar nos *grouts* de injeção é importante uma vez que o objetivo é introduzir nas alvenarias antigas materiais com propriedades mecânicas, físicas e químicas semelhantes às existentes. A cal hidráulica natural (NHL) é, na generalidade dos casos, o ligante mais adequado a aplicar em operações de reabilitação pois apresenta boa compatibilidade com os suportes antigos. As principais vantagens desta, face às caldas com base em cimento, são a sua maior compatibilidade química e física com o suporte, maior permeabilidade e resistência final muito semelhante à da alvenaria original. No caso da utilização exclusiva da cal aérea, apesar de ser o ligante presente nas paredes de alvenaria dos edifícios antigos, o baixo teor de dióxido de carbono no seu interior faz com que o processo de carbonatação da cal seja lento e consequentemente o seu endurecimento seja muito demorado. A cal hidráulica natural combina, numa única substância, a presa hidráulica e a presa aérea, desenvolvendo características químicas e físicas mais próximas dos materiais pré-existentes e com melhores propriedades mecânicas que a cal aérea (Faria *et al.*, 2012a; Gonçalves, 2013).

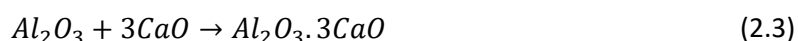
A cal hidráulica é obtida por transformação do calcário margoso, ocorrendo diversas reações até atingir o equilíbrio. A sua produção é realizada em fornos verticais de alvenaria. Em primeiro lugar ocorre a evaporação da água (até 105-110°C) seguida da desidratação das margas (até 500-700°C); aos 850°C começa a processar-se a decomposição do calcário (CaCO_3) originando o óxido de cálcio ou cal viva (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) (eq. 2.1); a partir desta temperatura (até 1100°C) dá-se a combinação da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3) com óxido de cálcio, através de forças intermoleculares, originando silicatos bicálcicos ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$)

(eq. 2.2) e aluminatos tricálcicos ($Al_2O_3 \cdot 3CaO$) (eq. 2.3); de seguida a cal é retirada do forno e procede-se à extinção da cal viva adicionando a quantidade de água estritamente necessária para o efeito, originando o hidróxido de cálcio ou cal apagada ($Ca(OH)_2$) (eq. 2.4). Esta reação expansiva e extremamente exotérmica decorre muito lentamente, a temperaturas entre os 130 e 400°C, e vai pulverizar todos os grãos que contenham silicatos e aluminatos, garantindo assim a finura do produto final (Sequeira *et al.*, 2007).

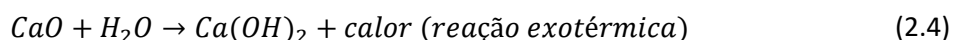
- Cozedura do carbonato de cálcio para obtenção da cal viva



- Reação da cal viva com a sílica e a alumina que produz silicatos e aluminatos

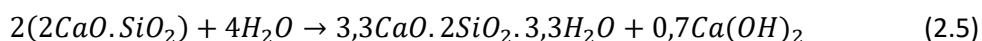


- Extinção da cal viva originando a cal apagada

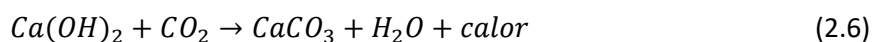


A presa da cal hidráulica natural acontece em duas fases. Inicialmente é predominantemente hidráulica, pela hidratação dos silicatos e aluminatos e, a longo prazo, produz efeitos de presa aérea pela carbonatação da cal apagada na presença do dióxido de carbono existente na atmosfera (Sequeira *et al.*, 2007; Faria *et al.*, 2012).

A primeira fase é dada pela seguinte reação, que origina silicatos de cálcio hidratados, responsáveis pelo ganho inicial de resistência mecânica da cal hidráulica, a qual vai aumentando ao longo do tempo.



A segunda fase ocorre pela interação do dióxido de carbono com a cal apagada produzindo, novamente, carbonato de cálcio. Esta reação é muito lenta e pode existir durante vários anos.



A relação água/ligante, a dosagem de adjuvante (superplastificante) e a adição de finos (sílica de fumo ou cinzas volantes) são três dos parâmetros que podemos ajustar para alterar o comportamento do *grout* de acordo com os requisitos mais indicados.

O tempo de repouso (tempo que decorre entre a produção da mistura de *grout* e a sua aplicação) é um dos fatores mais condicionantes da menor ou maior facilidade de injeção do *grout*. Este fator vai influenciar as propriedades reológicas dos *grouts*, dado que a viscosidade aumenta com o tempo de repouso, o que origina tensões de cedência maiores (Baltazar *et al.*, 2014).

- **Adições**

A sílica de fumo e as cinzas volantes são das adições mais utilizadas na produção de *grouts* à base de ligantes hidráulicos e permitem melhorar a retenção de água (melhorando por sua vez a estabilidade e consequentemente facilitando o processo de injeção), reduzir a retração e aumentar a resistência mecânica (Biçer-simsir *et al.*, 2009). Na presença de água, este tipo de produtos reage com o hidróxido de cálcio proveniente da cal originando silicatos e aluminatos que contribuem para o aumento das resistências mecânicas. Por outro lado a sua menor dimensão, quando comparada com a da cal hidráulica, vai aumentar a massa volúmica do *grout*, minimizando a presença de vazios e contribuindo desta forma para uma maior durabilidade da mistura (Bras *et al.*, 2010). Contudo, a adição destes elementos em quantidades excessivas, pode contribuir de forma negativa para as propriedades do *grout* no estado fresco, devido ao aumento da superfície específica que, por sua vez, leva a um aumento da viscosidade e perda da trabalhabilidade.

- **Relação água/ligante (a/l)**

Este é um dos parâmetros mais importantes e influentes da formulação de um *grout*. Um maior rácio água/ligante, ou seja um maior teor de água, melhora a injetabilidade e a fluidez do *grout*, porém também causa misturas menos estáveis, com maior tendência para ocorrer segregação e exsudação. Estes fenómenos de instabilidade tanto podem acontecer durante a injeção (segregação - a estratificação do fluido leva à perda de homogeneidade o que, por sua vez, vai dificultar este processo, em vez de o melhorar), como no estado de repouso, já no interior da alvenaria (exsudação - aparecimento de água à superfície). O

aumento da quantidade de água conduz a uma maior retração durante a cura, causando um aumento da porosidade e reduzindo assim a resistência mecânica do *grout*. Portanto, a melhor relação a/l para uma injeção ideal deve ser aquela que atende simultaneamente a condições de menor segregação, menor viscosidade plástica e baixa tensão (Baltazar *et al.*, 2013b).

- **Adjuvantes - Superplastificantes**

Os superplastificantes (SP) são adjuvantes que permitem controlar e melhorar o comportamento dos *grouts* no estado fresco (reológico e estabilidade). Quando adicionados à mistura, em quantidades muito pequenas, tendem a reduzir a floculação provocando um aumento da água livre e consequentemente um aumento da fluidez e diminuição da viscosidade (Baltazar *et al.*, 2012). Existem vários tipos de superplastificantes que podem ser classificados consoante a sua principal composição e propriedades. No âmbito da consolidação de alvenarias aquele que apresenta melhores resultados, de acordo com a bibliografia, é o policarboxilato (PCE).

Quando se mistura a água com o ligante existe floculação das partículas devido a tensões capilares e atração electrostática. Com isto, parte da água presente na mistura fica retida entre as partículas do ligante. O policarboxilato combina dois mecanismos de desfloculação: a repulsão electrostática e a repulsão estérica. A primeira provoca um aparecimento de cargas negativas na superfície das moléculas originando uma repulsão entre partículas vizinhas, e a segunda origina uma barreira física ligada ao núcleo do polímero que se estende para fora das moléculas criando uma estrutura lateral que impede a aproximação das partículas do ligante. A junção destes dois efeitos denomina-se repulsão eletroestérica (BASF, 2008).

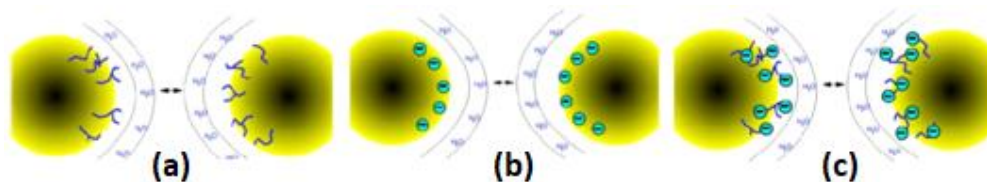


Figura 2.9 – Tipos de dispersão do SP: (a) Repulsão estérica; (b) Repulsão electrostática; (c) Repulsão eletroestérica (adaptado de (BASF, 2008))

A adição de superplastificante permite manipular o comportamento do *grout* de acordo com o objetivo que se pretende: aumentar a resistência e durabilidade do *grout* com a redução da quantidade de água na mistura (menor rácio a/l) preservando a trabalhabilidade, ou melhorar trabalhabilidade mantendo a mesma quantidade de água (Matos, 2013). No

entanto, a dosagem de superplastificante pode gerar incompatibilidade com o ligante. Deve determinar-se a máxima quantidade de adjuvante acima da qual não se observam melhorias na fluidez da mistura. Dosagens maiores que esse valor geralmente causam instabilidade do *grout* (Vikan, 2005).

2.2.3 Técnicas de injeção

A injeção de *grouts* em paredes de alvenaria é feita nas juntas de argamassa em orifícios previamente efetuados ou já existentes. A técnica de injeção pode ser realizada a baixa pressão ou apenas com recurso à ação da gravidade sendo mais eficaz se, no elemento a intervir, existir uma rede satisfatória de vazios intercomunicantes, ou seja, se a parede apresentar porosidade aberta (Frade, 2015).

A injeção, se possível, deverá ser feita dos dois lados da parede, em orifícios ligeiramente inclinados, não coincidentes nas duas faces e de preferência ao longo de fendas existentes promovendo o seu preenchimento. A distância entre dois orifícios de injeção consecutivos depende do tipo e espessura da alvenaria, assim como dos danos que ela apresenta. Estes parâmetros influenciam igualmente o diâmetro dos orifícios, onde são aplicados tubos plásticos transparentes (com diâmetro entre 1 e 10mm) através dos quais se injeta o *grout*. No caso de os vazios não serem diretamente acessíveis pelo exterior são alcançados com furos adequadamente dispostos, isto é, com furos na parte inferior, que serão os de injeção, e na parte superior, que serão os de saída e purga de ar, de modo a garantir injeção ascendente (Luso *et al.*, 2007).



Figura 2.10 – Técnica de injeção de *grouts* (adaptado de (Luso *et al.*, 2007) e (Bras, 2011))

2.3 Noções gerais de reologia

Reologia, segundo Bingham, é a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos materiais. Estes materiais podem ser sólidos ou líquidos e as medições reológicas são utilizadas para descrever o seu comportamento quando submetidos a determinadas tensões e temperaturas ao longo de um intervalo de tempo. Assim, para avaliar o comportamento de um *grout* é necessário conhecer as suas propriedades reológicas.

Como já foi referido anteriormente, um *grout* é uma suspensão de partículas sólidas num líquido viscoso. Quando aplicado, possui uma diversidade de parâmetros que devem ser compreendidos e controlados através da reologia, sendo eles: facilidade de injeção, estabilidade, durabilidade e desenvolvimento de resistências mecânicas.

Todos estes parâmetros estão intimamente ligados à trabalhabilidade/fluidez de um *grout* avaliando-o de uma forma qualitativa. Podemos dizer então, que a reologia é uma ferramenta fundamental para saber se um *grout* tem uma fluidez adequada. Boa fluidez é um critério essencial para ocorrer uma boa penetração do *grout* no meio poroso e consequentemente o preenchimento dos vazios e fendas existentes (Baltazar *et al.*, 2015).

Para avaliar o comportamento reológico uma calda de uma forma quantitativa fundamental temos de determinar uma série de grandezas: tensão de corte, taxa de corte, viscosidade, tensão de cedência, entre outras.

Tensão de corte

Tensão de corte (τ) é dada pela força (F em N), aplicada num corpo, por unidade de área (A em m²) de aplicação.

$$\tau = \frac{F}{A} [Pa] \quad (2.7)$$

Taxa de corte

A taxa de corte ($\dot{\gamma}$) ou taxa de deformação corresponde ao gradiente de velocidades formado quando ocorre escoamento do fluido devido à existência de uma tensão de corte.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} [s^{-1}] \quad (2.8)$$

Em que, v (m/s) é a velocidade e h (m) é a distância entre uma superfície móvel e fixa.

Viscosidade

Viscosidade (η) é uma propriedade dos corpos que permite medir a sua resistência ao escoamento. Viscosidades elevadas correspondem a escoamentos lentos e baixas viscosidades a escoamentos rápidos, para uma dada tensão de corte (Barnes, 2000).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} [Pa.s] \quad (2.9)$$

Onde, τ (Pa) é a tensão de corte e $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) é a taxa de corte.

Através das expressões anteriores, podemos concluir que para uma dada força, quando a velocidade de escoamento é maior, a viscosidade diminui.

Tensão de cedência

Tensão de cedência (τ_0) é a tensão necessária exceder para o escoamento se iniciar, ou seja, é a tensão mínima que é preciso aplicar no *grout* para este começar a fluir. Está associada à capacidade do *grout* preencher os vazios do meio poroso onde é aplicado.

Existem vários modelos capazes de demonstrar as propriedades reológicas de um fluido de uma forma simples e perceptível como é o caso do modelo de placas paralelas (figura 2.11). Através deste modelo conseguimos compreender melhor a aplicação das grandezas descritas anteriormente e como estas se relacionam entre si.

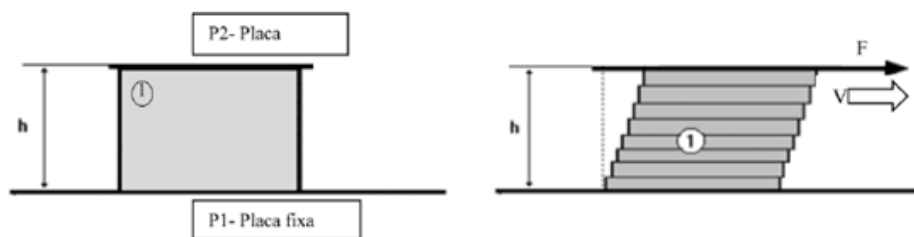


Figura 2.11 – Modelo conceptual de placas paralelas (adaptado de (Piotrowski & Cierniewski, 1982))

A área da superfície de ambas as placas e a distância entre elas são conhecidas, $A(m^2)$ e $h(m)$ respetivamente. Entre as duas encontra-se o fluido que se pretende estudar, com uma espessura conhecida, também ela de valor $h(m)$. A placa inferior (P1) fica imobilizada e a superior (P2) é movida por uma força $F(Pa)$ a uma determinada velocidade $V(m/s)$. A partir deste instante, finas camadas do fluido começam a formar-se em altura, deslizando umas sobre as outras, acompanhando o movimento da placa superior. Este escoamento laminar é de uma importância fundamental nas investigações reológicas, pois um escoamento turbulento

iria aumentar a resistência ao escoamento, o que poderia resultar em falsas propriedades reológicas (Piotrowski & Cierniewski, 1982).

No escoamento laminar descrito, que se assemelha ao movimento das cartas de um baralho, assume-se que entre a superfície das placas e o fluido não existe qualquer tipo de movimento, ou seja, o fluido adere à superfície de ambas as placas (P1 e P2).

A velocidade de cada camada aumenta em relação à camada vizinha inferior, de modo que, camadas com maior distância, a partir de qualquer ponto da placa estática (P1), movem-se com maior velocidade e assim sucessivamente. A velocidade máxima ocorre na camada aderente à placa que se move (P2) e vai diminuindo até chegar a zero na placa fixa (P1). Este gradiente de velocidades formado na direção perpendicular ao plano de escoamento é a taxa de corte e a força por unidade de área que produz o escoamento é a tensão de corte (Barnes, 2000).

Como refere Santos (2012) os fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, eles escoam. A energia requerida para a deformação é dissipada sob forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção de tensão. No entanto, nem todos os corpos reais são sólidos ideais e fluidos ideais. A grande maioria dos líquidos apresenta um comportamento reológico que os classifica numa região entre líquidos puramente viscosos e sólidos puramente elásticos.

De seguida é apresentado um conjunto de classificações que podemos atribuir aos fluidos consoante o tipo de escoamento que apresentam.

Fluidos Newtonianos

Um fluido newtoniano (figura 2.12) é aquele em que a viscosidade é constante e independente da taxa de corte, isto é, existe uma proporcionalidade entre a tensão de corte e a taxa de corte. Muitos líquidos apresentam um comportamento newtoniano para uma gama larga de taxas de corte, e muitos mais para reduzidas gamas de taxa de corte (Matos, 2013).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{constante} \quad (2.10)$$

Fluidos Não-Newtonianos - Independentes do tempo

Os fluidos não-newtonianos são aqueles em que a viscosidade vai depender da taxa de corte, o que significa que não vai ser constante. A relação entre a tensão e a taxa de corte, tem

agora a designação de viscosidade aparente, η_a e representa a viscosidade a determinada taxa de corte $\dot{\gamma}$.

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \neq \text{constante} \quad (2.11)$$

Fluidos reofluidificantes

Os fluidos reofluidificantes são caracterizados pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de corte. O comportamento de um *grout* encaixa-se neste tipo de fluido pois quando o escoamento é iniciado, as partículas em suspensão reorganizam-se e adotam a orientação do escoamento. (figura 2.12)

Fluidos reoespessantes

Estes fluidos apresentam um comportamento inverso ao anterior: a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de corte. (figura 2.12)

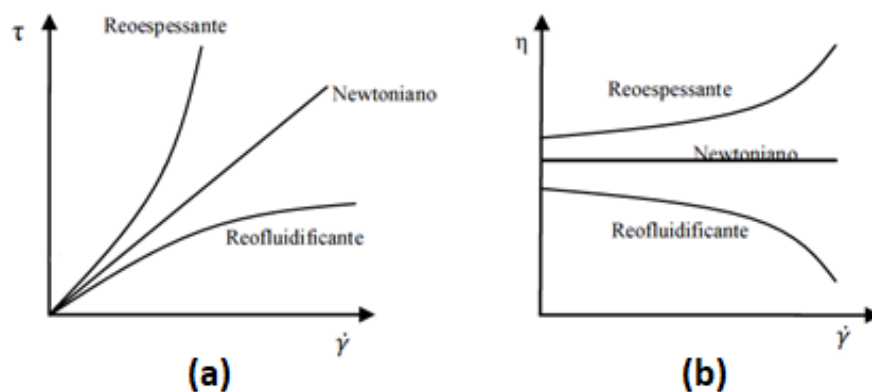


Figura 2.12 – Comportamento de diferentes fluidos. (a) Curvas de fluxo; (b) Curvas de viscosidade (adaptado de (Matos, 2013))

Fluidos viscoplásticos

Fluidos viscoplásticos necessitam da aplicação de uma tensão de corte superior à tensão de cedência para iniciarem o seu escoamento, podendo depois adotar o comportamento de qualquer um dos fluidos descritos anteriormente (newtoniano, reofluidificante ou reoespessante). Para valores inferiores ao da tensão de cedência estes materiais comportam-se como sólidos e para valores superiores como fluidos. Se o comportamento adotado for newtoniano (linear) é chamado fluido de Bingham e descrito pelo modelo com o mesmo

nome. Se for não-linear (reofluidificante ou reoespessante) tem o nome de fluido viscoplástico e é representado pelo modelo de Herschel-Bukley. (figura 2.13)

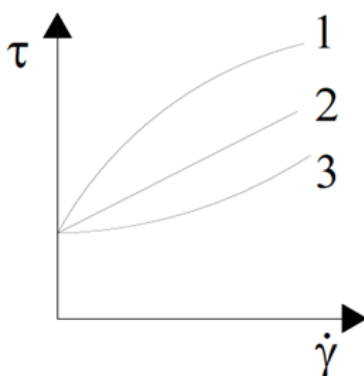


Figura 2.13 – Curvas de fluxo de fluidos viscoplásticos. 1) Fluido reofluidificante; 2) Fluido de Bingham; 3) Fluido reoespessante (adaptado de (Bras, 2011))

Um *grout* também pode ter o comportamento de um fluido viscoplástico pois, muitas vezes, o escoamento só se inicia quando o valor da tensão de cedência é ultrapassado. A sua origem deve-se às forças intermoleculares entre partículas em suspensão, como por exemplo, as forças de Van Der Waals e repulsões electrostáticas. Estas forças coloidais entre os elementos de menor dimensão também contribuem para a construção de uma “rede” de interligação (Cardoso, 2015). Depois de ultrapassada a tensão de cedência o comportamento do *grout* pode variar entre newtoniano (fluido de Bingham) e reofluidificante, dependendo do rácio água/ligante utilizado na sua formulação. Quanto maior a quantidade de água mais próximo se encontra de um fluido de Bingham.

Fluidos Não-Newtonianos - Dependentes do tempo

Fluidos tixotrópicos

O comportamento tixotrópico é caracterizado pelo decréscimo da viscosidade quando o fluido é sujeito a uma tensão constante e a recuperação da sua estrutura inicial quando a tensão é removida. Isto acontece porque as partículas que constituem um fluido exercem forças de atração umas sobre as outras provocando floculação. Quando existe uma perturbação dessa estrutura ocorre desfloculação e consequente diminuição da viscosidade. Findada a ação perturbadora, as partículas aproximam-se e interagem para nova floculação, recuperando a viscosidade inicial. Este fenómeno não acontece instantaneamente mas sim ao longo de um determinado intervalo de tempo após a interrupção da deformação.

O comportamento dos *grouts* está em conformidade com este tipo de fluidos pois as partículas que os constituem quebram as suas ligações quando submetidas a determinada tensão (desfloculação) e rearranjam-se (floculação) quando o *grout* se encontra em repouso, existindo uma recuperação quase total da sua estrutura inicial.

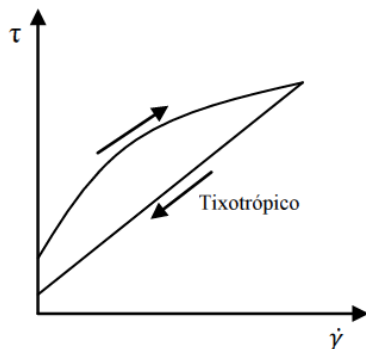


Figura 2.14 – Curvas de fluxo de fluidos tixotrópicos.
(adaptado de (Matos, 2013))

Existe uma incoerência no trajeto, que define uma área entre as duas linhas, chamada área de histerese. Esta estabelece o quão dependente do tempo é o comportamento do fluido, isto é, quanto maior for a área de histerese, mais tempo necessita para repor o seu estado inicial (mais tixotrópico é) (Piotrowski & Cierniewski, 1982).

Fluidos anti-tixotrópicos

Este tipo de fluido apresenta um comportamento inverso ao dos tixotrópicos, isto é, um aumento gradual da viscosidade quando sujeito a uma tensão, seguido da recuperação após a retirada da tensão (Matos, 2013).

Segundo Barnes *et al.*, (1989), muitos materiais não demonstram só um comportamento reológico. A variação de taxas de corte leva a diferentes comportamentos. Isto significa que num único escoamento, o *grout* pode apresentar características de fluido newtoniano e não-newtoniano (com todas as variantes descritas anteriormente).

Os modelos matemáticos existentes têm como objetivo a representação do comportamento das suspensões durante o escoamento. As equações procuram descrever o escoamento dos *grouts*, ajustando-se da melhor forma às curvas de fluxo. Na comunidade científica não existe um consenso relativamente ao melhor modelo a usar para caracterizar o comportamento reológico das caldas. Os modelos descritos abaixo são os mais utilizados nos trabalhos de investigação pela sua simplicidade.

- A Lei da Potência (eq. 2.12) descreve o comportamento de fluidos newtonianos ($n = 1$), reofluidificantes ($n < 1$) e reoespessantes ($n > 1$). (figura 2.12)

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad (2.12)$$

Onde, τ (Pa) é a tensão de corte, K (Pa.sⁿ) o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) a taxa de corte e n o índice de potência.

- O modelo de Bingham (eq. 2.13) representa o comportamento de um fluido de Bingham, ou seja, fluido newtoniano com tensão de cedência. (figura 2.13)

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \times \dot{\gamma} \quad (2.13)$$

Onde, τ (Pa) é a tensão de corte, τ_0 (Pa) a tensão de cedência, η_p (Pa.s) a viscosidade plástica e $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) a taxa de corte.

- O modelo de Bingham modificado (Baltazar *et al.*, 2013b) permite ajustar as curvas de escoamento de modo a conseguir representar os fluidos que, após excedida a tensão de cedência, tenham um comportamento não-linear (reofluidificante ou reoespessante). (figura 2.13)

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \times \dot{\gamma} + c \times \dot{\gamma}^2 \quad (2.14)$$

Onde, τ (Pa) é a tensão de corte, τ_0 (Pa) a tensão de cedência, η_p (Pa.s) a viscosidade plástica, $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) a taxa de corte e c uma constante sem significado físico.

- O modelo de Herschel-Bulkley (eq. 2.15) apresenta três parâmetros ajustáveis. Ao contrário do modelo de Bingham, este é capaz de descrever tanto o comportamento dos fluidos reofluidificantes, para n menor que a unidade, como o dos reoespessantes, para n maior que a unidade (Matos, 2013). (figura 2.13)

$$\tau = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^n \quad (2.15)$$

Onde, τ (Pa) é a tensão de corte, τ_0 (Pa) a tensão de cedência, K (Pa.sⁿ) o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) a taxa de corte e n o índice de potência.

O modelo de Herschel-Bulkley é igual ao modelo de Newton quando $\tau_0 = 0$ e $n = 1$, ao modelo de Bingham quando $n = 1$ e à lei da Potência para $\tau_0 = 0$.

A grande diferença entre os modelos de Bingham modificado e Herschel & Bulkley é a sensibilidade do tratamento dos valores de tensão, sendo que um modelo os subestima enquanto outro sobestima, respetivamente.

2.4 Geopolímeros

Os ligantes geopoliméricos, também usualmente designados por ligantes obtidos por ativação alcalina, remontam à década de 40, com os trabalhos de Purdon, na Bélgica, que utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. No entanto, foi Glukhovsky o primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construções históricas (pirâmides egípcias e templos romanos) concluindo que estas eram compostas por aluminosilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento *Portland*, e fases cristalinas do tipo analcite (rocha natural existente na crosta terrestre), que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

As pesquisas no domínio dos ligantes obtidos por ativação alcalina sofreram um incremento exponencial a partir de descobertas efetuadas pelo investigador francês Joseph Davidovits que, em 1979, desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por ativação alcalina de caulino e metacaulino, tendo criado o termo “geopolímero”. Para o autor, os geopolímeros são uma adaptação moderna de processos utilizados pelos Romanos e Egípcios. Davidovits sugere que as pirâmides do Egipto não foram construídas com pedra calcária natural mas sim com ligantes produzidos pelo homem. Baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, constatou que os blocos das pirâmides foram feitos a partir da mistura de calcário com hidróxido de sódio, carbonato de sódio e água (Pacheco-Torgal *et al.*, 2008a).

De acordo com Davidovits, os geopolímeros são polímeros pelo facto de se transformarem, policondensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixa temperatura. Adicionalmente também são geo-polímeros por serem inorgânicos, rígidos, estáveis a elevadas temperaturas (até 1250°C) e não inflamáveis (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

Os polímeros inorgânicos, ou geopolímeros podem ser definidos como um novo material de construção sustentável com capacidades de ligante, semelhantes às do cimento. Estes materiais são frequentemente obtidos pela junção de ativadores alcalinos (hidróxido de sódio, silicato de potássio, etc.) com elementos ricos em sílica e alumina provenientes de resíduos

industriais, como cinzas volantes, sílica de fumo e escórias de alto-forno (Gullu *et al.*, 2019; Assi *et al.*, 2018a).

Uma vantagem importante da tecnologia dos geopolímeros é a multiplicidade e versatilidade dos processos de fabrico. Dependendo da seleção de matérias-primas e das condições de processamento e cura, os geopolímeros podem apresentar uma grande variedade de propriedades e características, incluindo elevada resistência à compressão, baixa retração, endurecimento rápido ou lento, resistência aos ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. No entanto, nem todos estes atributos são inerentes a todas as formulações geopoliméricas. No âmbito dos problemas de seleção de materiais, os polímeros inorgânicos devem ser considerados como uma solução, que pode ser adaptada pela escolha da mistura e processo de formulação, de modo a otimizar as propriedades pretendidas e/ou reduzir os custos, para uma dada aplicação (Roviello *et al.*, 2017; Duxson *et al.*, 2007a).

Os geopolímeros foram principalmente desenvolvidos como uma alternativa sustentável à utilização do cimento *Portland* que, durante a sua produção, consome uma grande quantidade de recursos naturais não renováveis e energia, libertando para a atmosfera dióxido de carbono e outros gases, responsáveis pelo efeito de estufa. Contudo, nas últimas décadas, materiais orgânicos e inorgânicos foram desenvolvidos com intenção da conservação do património edificado onde, muitas vezes, o requisito da compatibilidade é difícil de alcançar. A sua aplicação abrange diferentes áreas como revestimentos de proteção aderentes a diferentes tipos de substrato (madeira, pedra, têxteis e cerâmica), pinturas, restauração e consolidação de alvenarias. Estes materiais inovadores têm sido amplamente utilizados na reparação e reforço estrutural não só de edifícios modernos, como também de edifícios históricos (Ricciotti *et al.*, 2017; Arulrajah *et al.*, 2017).

2.4.1 Formação e estrutura dos geopolímeros – Geopolimerização

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização, ou geopolimerização, de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. Este processo envolve uma reação química extremamente rápida, sob condições altamente alcalinas, dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O (Al Bakri *et al.*, 2012). O produto formado não possui composição estequiométrica bem definida, mas pode ser representado empiricamente pela seguinte equação:

$$M_n[-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O \quad (2.16)$$

Em que, M é o catião alcalino, o símbolo " – " indica a presença de uma ligação, n é o grau de polimerização, z é 1, 2 ou 3 e w é o número de moléculas de água.

Os geopolímeros são constituídos por uma rede tridimensional em que os átomos de silício (Si) alternam com os de alumínio (Al) em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigénios (O). Como os silicatos (SiO_4) e os aluminatos (AlO_4) formados têm coordenação 4 com oxigénio, ou seja, estão ligados cada um a 4 átomos de oxigénio dispostos nos vértices de um tetraedro imaginário, gera-se um défice de carga (5- no alumínio e 4- no silício) que tem de ser compensado com catiões do tipo Na^+ , K^+ , Li^+ ou Ca^{2+} para alcançar o equilíbrio elétrico na matriz (Cunha, 2013).

Para a designação química dos geopolímeros, Davidovits sugeriu o termo poli(sialato), em que sialato é uma abreviação para óxido aluminosilicato, representando assim os três átomos principais que compõem a estrutura. Com isto, propõe para a síntese destes materiais uma explicação baseada na obtenção de diferentes tipos de poli(sialatos) (figura 2.15), de acordo com as razões moleculares entre a sílica e a alumina (Davidovits, 1994; 2002).

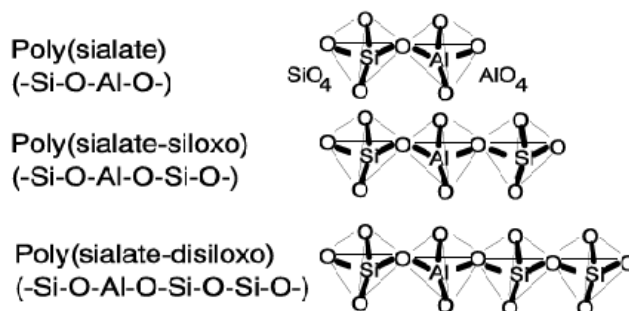


Figura 2.15 – Tipos de poli(sialatos) (Davidovits, 1994)

A composição química dos materiais geopoliméricos é semelhante à dos zeólitos, mas a sua microestrutura é amorfa enquanto a dos zeólitos é cristalina. Isto tem a ver com a velocidade com que se processa a reação sendo, no primeiro caso, rápida e com a parcela líquida apenas indispensável para a hidratação dos componentes e, no segundo caso a reação é lenta e acontece em abundante fase aquosa (favorecendo a formação de cristais) (Pinto, 2002).

A geopolimerização ocorre porque o alumínio induz por meio da ativação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz siliciosa (Pinto, 2002). No

entanto, o exato mecanismo da reação de geopolimerização ainda não é conhecido, não só devido à rapidez com que se processa, como também à simultaneidade das fases existentes. De uma maneira geral, a maior parte da bibliografia considera três passos: destruição/dissolução, gelificação e endurecimento (Aboulayt *et al.*, 2018; Duxson *et al.*, 2007a).

Fase de destruição – quando se misturam os constituintes existe a dissolução da fonte de aluminosilicatos pelo ativador alcalino, por meio de uma reação de hidratação, formando silicatos e aluminatos; ou seja, os iões provenientes do ativador alcalino vão destruir as ligações covalentes das espécies presentes;

Fase de gel – depois de destruída a estrutura química, ocorre a policondensação que permite, num ambiente de elevado pH, a reorganização e a reestruturação das partículas dissolvidas de maneira a estabilizar os agentes percursos levando à formação da fase de gel, ou gelificação. Este processo liberta a água que foi consumida durante a dissolução e ocorre em duas etapas, sendo normalmente a estrutura de gel referida como bifásica;

Fase de endurecimento – posteriormente o sistema continua a reorganizar-se (continuação da policondensação) o que leva ao endurecimento da fase de gel e à consolidação da rede tridimensional de aluminosilicatos, finalizando assim a reação de geopolimerização.

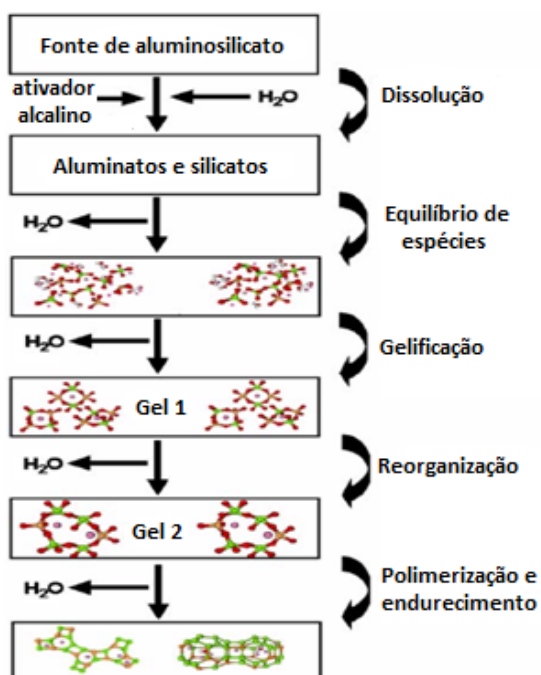


Figura 2.16 – Modelo conceitual da geopolimerização (adaptado de Duxson, *et al.*, 2007a)

2.4.2 Composição dos geopolímeros

Como já foi referido, para criar um geopolímero necessitamos de uma fonte de aluminosilicatos e de um ativador alcalino. Existem várias alternativas para cada um deles e a sua escolha vai depender de fatores como a disponibilidade das matérias-primas, os custos envolvidos e o tipo de aplicação (Rocha, 2016; Assi *et al.*, 2018b).

- **Ativadores alcalinos**

O ativador alcalino é uma solução constituída por água e substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso, com concentração molar definida. É responsável pela dissolução da matéria-prima de aluminosilicatos. Em baixo estão mencionados vários tipos de ativadores alcalinos que podem ser utilizados individualmente ou misturados uns com os outros (Dias, 2012):

- Hidróxidos [ROH , $R(OH)_2$]
- Sais de ácidos fracos [R_2CO_3 , R_2S , RF]
- Sais de ácidos fortes [Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $2H_2O$]
- Sais silicatados do tipo $R_2 \cdot (n) SiO_4$

Onde R é um íão alcalino do tipo Na, K, Li ou alcalino-terroso como o Ca.

Os ativadores mais utilizados na obtenção de compósitos geopoliméricos são uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), com silicato de sódio ($nSiO_2Na_2O$) ou silicato de potássio ($nSiO_2K_2O$) (Pacheco-Torgal *et al.*, 2008b).

A natureza e o tipo de ativador alcalino desempenham um papel crucial na reação de polimerização que se desenvolve mais rapidamente quando os ativadores contêm silicatos solúveis de sódio ou potássio, em vez de somente hidróxidos alcalinos, tendo como consequência imediata o incremento mais rápido de resistência mecânica no primeiro caso, do que no segundo. Também a concentração molar da solução ativadora vai influenciar as propriedades do geopolímero obtido, uma vez que concentrações mais elevadas resultam em geopolímeros com forte aderência na fase gel e, consequentemente, maior resistência mecânica. Todavia, existe uma dosagem a partir da qual o excesso de concentração pode causar perda de resistência e aumento da temperatura e tempo de cura. Isto vai depender, mais uma vez, da natureza do ativador utilizado (Palomo *et al.*, 1999).

- **Materiais percursores**

Em teoria, pode ser ativado alcalinamente qualquer material inorgânico composto por sílica e alumina, mas preferencialmente, que tenha sido sujeito a um tratamento térmico que o torne um material amorfo (mais reativo). Até aos dias de hoje, diversos estudos e investigações foram feitas utilizando as seguintes matérias-primas (tal como o ativador alcalino, podem ser utilizadas individualmente ou misturadas) (Pacheco-Torgal *et al.*, 2008b):

- Argilas cauliníticas
- Metacaulino
- Cinzas volantes
- Escórias de alto-forno
- Sílica de fumo

Destes, os mais utilizados são o metacaulino, as cinzas volantes e as escórias de alto-forno, sendo que alguns grupos de pesquisa optam pelo metacaulino devido à melhor dissolução no meio alcalino, facilidade de controlo da razão Si/Al e coloração branca, embora, devido ao custo elevado, não seja recomendado para o emprego em massa (Livi, 2013; Roviello *et al.*, 2016). Assim a cinza volante torna-se uma fonte atrativa em virtude da elevada quantidade que é anualmente produzida, estimando-se que apenas 20% desse volume seja reaproveitado (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

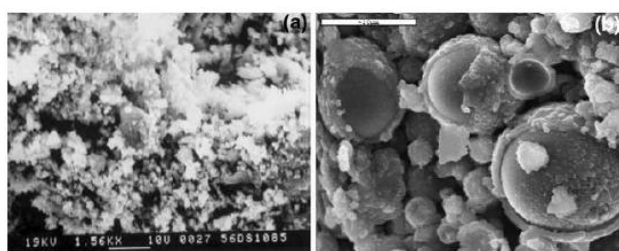


Figura 2.17 – Microestrutura de geopolímeros com NaOH como ativador alcalino: (a) Metacaulino; (b) Cinzas volantes (Duxson *et al.*, 2007a)

Cinzas volantes

Apesar das semelhanças na estrutura molecular e nanoestrutura, as diferenças nas propriedades dos geopolímeros formulados com diferentes matérias-primas são evidentes. Geopolímeros à base de cinzas volantes são normalmente mais resistentes e possuem maior durabilidade. Estas características levam, muito frequentemente, os investigadores a acreditar

que a fase de ligante e o mecanismo de reação dos sistemas com cinzas volantes são inerentemente diferentes dos geopolímeros à base de metacaulino (Duxson *et al.*, 2007a).

As cinzas volantes (segundo a norma NP EN 450-1 (2006)) são consideradas como um pó fino, constituído essencialmente por partículas vítreas de forma esférica, resultante da queima de carvão pulverizado, com ou sem materiais de co-combustão, com propriedades pozolânicas, tendo maioritariamente na sua composição química sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3) e óxido de cálcio (CaO), entre outros. As cinzas volantes são obtidas por precipitação eletrostática ou mecânica das poeiras arrastadas pelos gases de combustão da queima das caldeiras alimentadas a carvão pulverizado (Cunha, 2013; Roviello *et al.*, 2016).

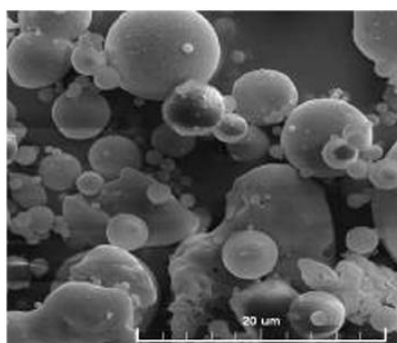


Figura 2.18 – Morfologia das partículas de cinzas volantes (Jalal *et al.*, 2015)

Em termos físicos, as partículas da cinza são tipicamente esféricas e o seu tamanho depende do grau de pulverização do carvão, do processo térmico envolvido e do tipo de filtro instalado na estação. Grãos mais finos favorecem melhores taxas de dissolução e formação do gel, além de serem mais reativos e com tendência a apresentar menor teor de carbono. Em contrapartida, quanto maior o diâmetro das partículas maior a ocorrência de poros e menor a massa específica. É a composição química das cinzas volantes, nomeadamente a presença de sílica e alumina, que permite a reação de geopolimerização. A existência de hematita está associada à massa volúmica das cinzas volantes; o óxido de cálcio também desempenha um papel de relevo na formação dos geopolímeros pois pode reagir com os silicatos e aluminatos, paralelamente à formação do gel, originando silicatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio (parecidos aos encontrados na pasta hidratada de cimento Portland), podendo contribuir no desenvolvimento de maiores resistências. Porém, ainda não existe concordância sobre sua ação na resistência do geopolímero, pois o excesso de cálcio pode interferir negativamente na geopolimerização e alterar a microestrutura (Livi, 2013; Assi *et al.*, 2018a).

Existem vários tipos de cinzas volantes disponíveis, sendo a sua composição química e dimensão das partículas dependentes do tipo de carvão utilizado e das condições de combustão (Mirza *et al.*, 2002). As diferenças nas propriedades físicas e químicas das cinzas volantes vão originar geopolímeros com características distintas.

2.4.3 Propriedades e características dos geopolímeros

Existe uma grande diversidade de geopolímeros e, por isso, existem imensas características, que se encontram mencionadas abaixo. No entanto, é importante referir que nem todos os geopolímeros possuem estas propriedades, ou seja, não existe uma formulação que consiga compreender todos os atributos referidos. Como em todas as tecnologias, a produção de um produto geopolimérico tem de ser adaptada com o intuito de atingir as especificações necessárias para a utilização pretendida, com o mínimo custo (Duxson *et al.*, 2007b; Colagelo *et al.*, 2018).

- Elevada resistência mecânica;
- Boa resistência ao desgaste por abrasão;
- Possível controlo do tempo de presa;
- Elevada estabilidade e resistência ao fogo, sem emissão de fumos tóxicos quando aquecido;
- Elevada resistência ao ataque de ácidos, sulfatos e soluções salinas;
- Resistência química elevada;
- Sem efeitos prejudiciais nas reações alcalino/agregados;
- Baixa retração e condutividade térmica;
- Boa aderência a vários tipos de substratos frescos e desgastados (cimento, vidro, aço, cerâmicos);
- Alta definição da superfície que permite a reprodução de padrões dos moldes;
- Proteção inerente para reforço de aço devido ao elevado pH residual e baixas taxas de difusão de cloreto (baixa probabilidade de carbonatação).

Uma característica dos geopolímeros importante de salientar é o aparecimento de eflorescências. Este fenómeno ocorre sempre que existe excesso do ião alcalino (Na^+ ou K^+), (que tende a migrar para a superfície, onde se combina com o CO_2 atmosférico), pela utilização excessiva de ativador ou pela incompleta dissolução do material precursor. O desenvolvimento acentuado eflorescências cristalinas de carbonato de sódio ou de potássio revela-se

inicialmente na superfície dos materiais e pode dar lugar a uma desagregação progressiva dos geopolímeros. Este aspeto, talvez um dos mais delicados e menos bem estudados desta técnica, leva a que deva existir grande cuidado na utilização de ativador, na sua concentração e no material precursor já que a composição das eflorescências vai depender da composição química e mineralógica deste. No entanto, estudos com geopolímeros à base de cinzas volantes revelam que o fenómeno de eflorescência pode ser controlado pelo aumento da temperatura de cura, que promove a incorporação completa dos iões em excesso na estrutura geopolimérica (Dias, 2012; Temuujin *et al.*, 2009).

As propriedades dos geopolímeros dependem principalmente dos elementos base que os constituem: ativador alcalino e material precursor. Porém, com os mesmos elementos, podemos ajustar vários parâmetros, tais como, concentração da solução ativadora, razão entre a sílica e a alumina, rácio solução ativadora/material precursor, quantidade de água, presença de adjuvantes, método de mistura e condições de cura (temperatura, pressão e tempo), originando geopolímeros com comportamentos diferentes (Rocha, 2016; Aboulayt, *et al.*, 2018).

2.4.4 Aplicações dos geopolímeros

Os geopolímeros são materiais extremamente versáteis e portanto compreendem uma vasta gama de aplicações não só na área da engenharia civil mas também nos setores da aeronáutica, automobilismo, indústria dos plásticos, balística e mesmo na arte. As suas propriedades têm-se revelado vantajosas face a outros materiais existentes no mercado e, como é um produto relativamente recente, possui uma grande margem de desenvolvimento, podendo adquirir um papel preponderante nos mais variados domínios.

Como aplicações potenciais dos geopolímeros podemos destacar as seguintes: materiais de construção e pavimentação, materiais expostos a altas temperaturas, de fundição, refratários, materiais para aplicações balísticas, materiais compósitos para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resinas de alta tecnologia, argamassas com propriedades isolantes, de reparação e de reforço, cimentos para ambientes agressivos e reparações estruturais, retenção de resíduos tóxicos e radioativos, estabilização de solos contaminados, moldes e elementos pré-fabricados para vários tipos de indústrias, entre outros (Davidovits, 2002; 2008).

O desenvolvimento dos materiais geopoliméricos pode adotar duas vertentes destinando-se a primeira à obtenção de materiais de baixo custo, para a utilização em grandes quantidades, como é o caso dos materiais de construção onde a matéria-prima utilizada (fonte de aluminossilicatos em que a razão atômica Si/Al varia de 1 a 3) é proveniente dos mais variados resíduos industriais; a segunda vertente está relacionada com a obtenção de materiais mais sofisticados, e por isso mesmo mais caros, em que a razão atômica referida pode alcançar valores até 35, podendo inclusivamente admitir-se a incorporação de fibras de diferentes tipos (Pinto, 2004).

A figura 2.19 mostra uma variedade de aplicações em função da razão Si/Al que, variando desde 1 até 35, permite a obtenção de matérias com maior carácter polimérico, formando cadeias mais largas e, portanto, mais indicadas a outro tipo de aplicações (Pinto, 2004).

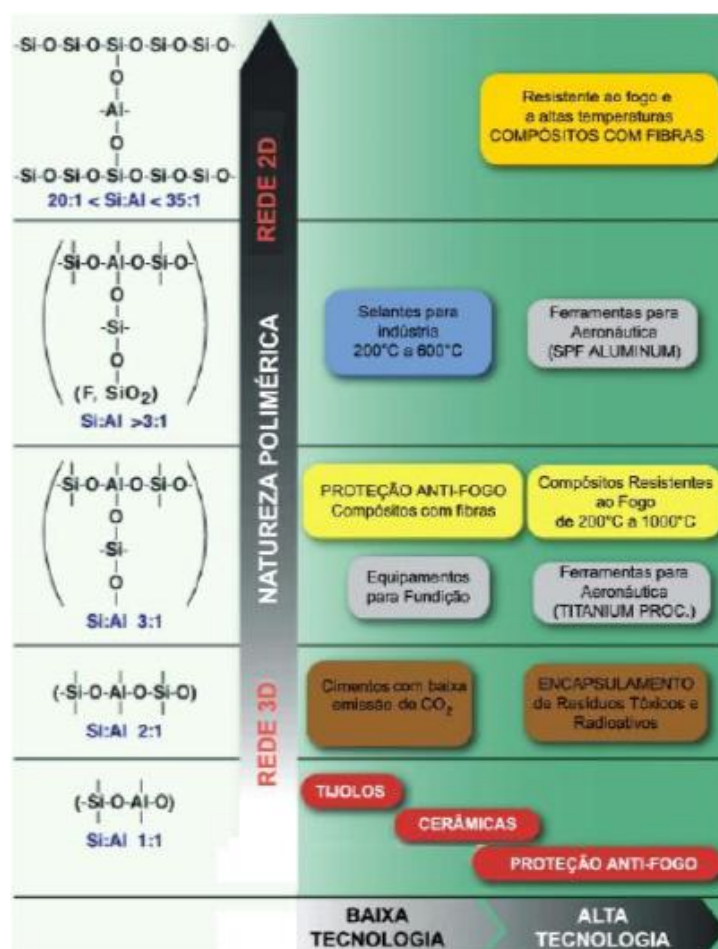


Figura 2.19 – Aplicações bem-sucedidas dos geopolímeros (Pinto, 2004)

Na tabela seguinte apresentam-se diversas aplicações dos geopolímeros na área da construção assim como os diferentes tipos de geopolímeros que podem existir:

Tabela 2.3 – Resumo das aplicações/tipos de geopolímeros

Autor	Geopolímero		Aplicação/ Utilização	Características/Objetivos
	Matérias-primas	Ativador alcalino		
Dias (2012)	Agregados+cinzas volantes+hidróxido de cálcio ou cimento aluminoso	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Argamassas	Estudo para a redução de eflorescências
Cunha (2013)	Agregados+cimento+cinzas volantes+metacaulino+hidróxido de cálcio+superplastificante	Hidróxido de sódio	Argamassas	Estudo de geopolímeros monofásicos
Arulrajah <i>et al.</i> (2017)	Grãos de café usados+cinzas de bagaço+escórias	Hidróxido de sódio	Argamassas	Material de construção reciclado e ecológico a partir de desperdícios de outras indústrias
Ricciotti <i>et al.</i> (2017)	Metacaulino+mármore em pó+resina epoxi	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Pastas para reabilitação do património	Elevada trabalhabilidade e bom comportamento reológico; compatível com diferentes tipo de substratos
Panda <i>et al.</i> (2018)	Cinzas volantes+escórias de alto forno granuladas+micro silica de fumo	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Pastas para impressão 3D	Impressão de secções com características específicas; desenvolvimento da indústria de materiais pré-fabricados
Roviello <i>et al.</i> (2017)	Metacaulino+pó de silício+resina epoxi ou oligômero dimetilsiloxano	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Espumas para isolamentos e fabrico de materiais leves	Boas propriedades mecânicas, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica; combina benefícios de desempenho com economia de energia
Colagelo <i>et al.</i> (2018)	EPS+metacaulino+mármore em pó+resina epoxi	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Argamassas para isolamento térmico	Elevadas propriedades mecânicas e baixa condutividade térmica
Aboulayt, <i>et al.</i> (2018)	Metacaulino+cinzas volantes+polissacarídeo	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	<i>Grouts</i>	Desenvolvimento da tecnologia de <i>grouts</i> para reforço de solos
De Rossi, <i>et al.</i> (2018)	Agregados+cinzas volantes+metacaulino+peróxido de hidrogénio	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Argamassas para isolamento interno	Material com capacidade de controlar os níveis de humidade relativa; ecológico e de baixo custo
Sumajouw <i>et al.</i> (2007)	Agregados+cinzas volantes	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Betão	Desenvolvimento da indústria de materiais resistentes pré-fabricados
Pacheco-Torgal <i>et al.</i> (2011)	Agregados+metacaulino+hidróxido de cálcio+superplastificante	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	Argamassas de reparação	Material mais económico que argamassas de reparação comerciais correntes
Wang <i>et al.</i> (2018)	Escória de alto forno+reductor de água	Hidróxido de sódio+silicato de sódio	<i>Grouts</i>	Material fluido com boa resistência mecânica; utilizado no reforço de pavimentos
Assi <i>et al.</i> (2018b)	Agregados+cinzas volantes+cimento+silica de fumo+sacarose	Hidróxido de sódio	Betão	Melhor controlo no tempo de presa; boas propriedades mecânicas

3. Métodos e procedimentos experimentais

No presente capítulo pretende-se explicar, de forma clara, a metodologia experimental adotada ao longo de toda a campanha, descrevendo pormenorizadamente todos os ensaios/procedimentos realizados. Será feita também uma caracterização detalhada dos materiais e equipamentos utilizados, assim como o cuidado e o rigor tidos na sua utilização.

A campanha experimental decorreu nos Laboratórios de Construção do Departamento de Engenharia Civil (DEC) e, no caso do ensaio reológico, no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT|i3N) do Departamento de Ciências dos Materiais (DCM), ambos situados na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL).

Os ensaios laboratoriais são de extrema importância para o conhecimento da constituição e das características do material utilizado na execução dos elementos de construção. Na presente dissertação, realizaram-se ensaios mecânicos, que permitiram avaliar a resistência de carga dos materiais, ensaios físicos, que determinaram as características das misturas e um ensaio de durabilidade, relativo ao desempenho em contacto com agentes agressivos.

Os procedimentos experimentais estão divididos em dois grupos: o primeiro visa caracterizar as amostras de *grout* no estado fresco e inclui o ensaio de estabilidade e as medições reológicas; o segundo grupo tem como objetivo a caracterização do *grout* no estado endurecido, incluindo os ensaios de massa volúmica, porosidade aberta, resistência mecânica (flexão e compressão), absorção de água por capilaridade, secagem e resistência ao ataque por cloretos.

Com o objetivo de avaliar o comportamento e as características dos *grouts* de injeção à base de geopolímero e cal hidráulica natural foram realizadas cinco formulações. Uma de referência, sem qualquer tipo de elemento geopolimérico, e as restantes quatro compostas por ativador alcalino e cinzas volantes, com a incorporação crescente de diferentes dosagens de geopolímero em substituição da cal hidráulica natural.

3.1 Planificação da campanha experimental

A campanha experimental decorreu entre Setembro e Dezembro de 2018. Iniciou-se com os ensaios no estado fresco (estabilidade e medições reológicas), seguidos dos ensaios mecânicos (resistência à compressão e resistência à flexão por tração) e físicos (ensaio de porosidade aberta, absorção de água por capilaridade, secagem e resistência ao ataque por cloretos) correspondentes ao estado endurecido, que foram realizados a partir dos 28 dias de cura. Na figura 3.1 apresenta-se, esquematicamente, a planificação da campanha experimental.

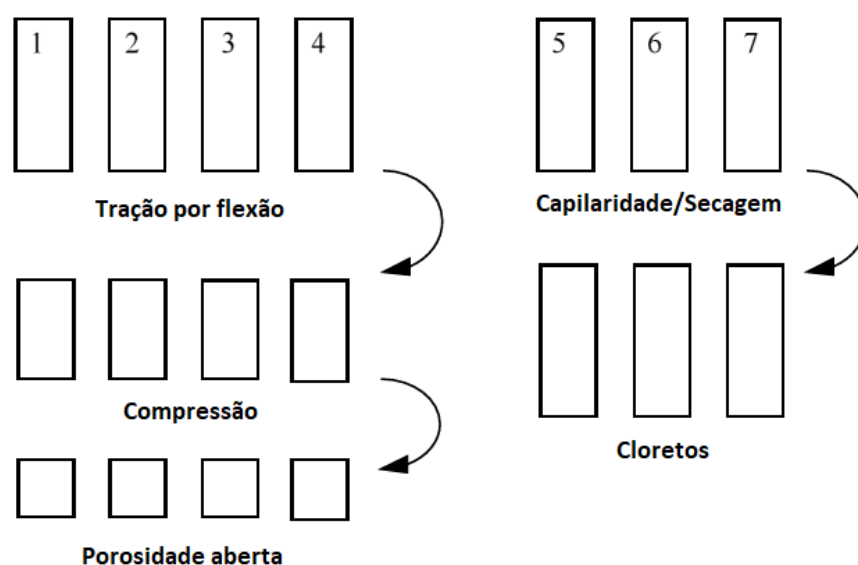


Figura 3.1 – Esquema sequencial de ensaios

3.2 Materiais

3.2.1 Cal hidráulica natural

Para a elaboração dos *grouts* analisados no âmbito da presente dissertação utilizou-se como ligante a cal hidráulica natural (NHL 5), produzida pela Secil Martingança, que cumpre os requisitos da Norma Europeia EN 459-1 2011. Na tabela 3.1 são apresentadas as características exigidas pela norma, de acordo com as informações dadas pelo fornecedor.

Tabela 3.1 – Características da cal hidráulica natural NHL5 de acordo com o fornecedor

Caraterísticas		Valores
Químicas	Cal disponível Ca(OH)_2	$\geq 15\%$
	Sulfatos	$\leq 2\%$
Mecânicas	Resistência à compressão	7 dias $\geq 2 \text{ MPa}$
		28 dias $\geq 5 \text{ MPa e } \leq 15 \text{ MPa}$
Físicas	Cor	Bege
	Massa volúmica	$2,7 \text{ g/cm}^3$
	Finura	90 μm $\leq 15\%$
		200 μm $\leq 2\%$
	Água livre	$\leq 2\%$
	Expansibilidade	$\leq 2\text{mm}$
	Penetração	$> 10\text{mm e } < 50\text{mm}$
	Teor de ar	$\leq 5\%$
	Tempo de presa	Início $> 1\text{h}$
		Fim $\leq 15\text{h}$

3.2.2 Superplastificante

O superplastificante (SP), utilizado como adjuvante da mistura, pertence à família dos policarboxilatos (PCE), comercialmente conhecido como Sika® ViscoCrete-225® Powder, e cumpre os requisitos da Norma Europeia EN 934-2 2009. Na tabela 3.2 são apresentadas as suas características, de acordo com o fornecedor.

Tabela 3.2 – Características do superplastificante Sika® ViscoCrete-225® Powder

Caraterísticas	Valores
Aspeto (cor)	Pó branco
Massa volúmica	$0,6 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$
Temperatura de autoignição	390°C
pH	4
Dosagem recomendada	0,05-0,5wt%

3.2.3 Cinzas volantes

Para a elaboração dos *grouts* geopoliméricos utilizou-se, como material precursor, cinzas volantes provenientes de uma central termoelétrica portuguesa. Este produto resulta da queima do carvão pulverizado, pertence à classe F de acordo com a norma ASTM C216 e cumpre os requisitos exigidos pela norma NP EN 450-1 (2006). Na tabela 3.3 apresentam-se as suas características.

Tabela 3.3 – Características e composição química das cinzas volantes

Caraterísticas	Valores
Aspeto (cor)	Pó cinzento
Cal ivre	4,34%
Superfície específica de Blaine	4010 cm ² /g
Massa volúmica	2,5 g/cm ³
Al ₂ O ₃	29,40%
CaO	2,87%
Fe ₂ O ₃	6,67%
Na ₂ O	0,20%
MgO	0,43%
SiO ₂	59,53%
K ₂ O	1,15%

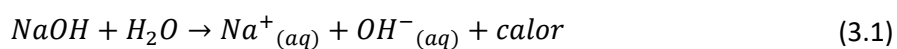
3.2.4 Solução ativadora de hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio (NaOH), comercialmente conhecido como soda cáustica (figura 3.2a), é um material sólido, higroscópico, inorgânico, solúvel em água, reativo e corrosivo. Na tabela 3.4 apresentam-se as suas características.

Tabela 3.4 – Características do hidróxido de sódio

Caraterísticas	Valores
Aspeto (cor)	Pérolas brancas
Massa molar	39,995 g/mol
Massa volúmica	2,13 g/cm ³
pH	13
Coefficiente de solubilidade	1090 g/l

A adição de água ao produto concentrado provoca uma reação extremamente exotérmica (equação 3.1), ou seja, ocorre com libertação de calor e pode causar fervura e respingos de produto quente e corrosivo. Deve ser manuseado com imenso cuidado para evitar queimaduras. O resultado da reação é uma solução de hidróxido de sódio (NaOH aquoso).



Nos geopolímeros à base de cinzas volantes a concentração da solução de NaOH pode variar entre 8 e 16M. Palomo *et al.*, (1999), entre outros autores, refere que a utilização de um ativador com uma solução de 12M origina melhores resultados, portanto foi esse o valor adotado neste trabalho.

Para uma solução de concentração molar, $n = 12 \text{ mol/l}$ e sabendo a massa molar da soda cáustica ($M = 39,995 \text{ g/mol}$) é possível calcular a massa, $m(\text{g})$, necessária com recurso à seguinte equação:

$$m = n \times M$$
$$m = 12 \times 39,995 = 479,94\text{g}$$
(3.2)

Isto significa que, para cada litro de água foi adicionado 479,94g de hidróxido de sódio sólido para obter uma solução com concentração de 12M.

A solução de NaOH (figura 3.2b) foi preparada com antecedência, devido à sua natureza exotérmica, e deixada a repousar no mínimo 24 horas. Posteriormente foi determinada a massa volúmica da solução (ρ) chegando a um valor de $1,36 \text{ g/cm}^3$.



Figura 3.2 – Hidróxido de sódio. (a) Sólido (soda cáustica); (b) Solução com concentração 12M

3.3 Constituição dos *grouts*

Ao longo desta dissertação foram estudadas cinco composições de *grouts* diferentes. A composição de referência (Gref), que serviu de base para a comparação de resultados com as outras composições, foi formulada unicamente com cal hidráulica (NHL), água e superplastificante (SP), com um rácio a/l igual a 0,5. Este valor foi definido com base na bibliografia que o considera, para *grouts* de injeção em alvenaria antiga, uma dosagem adequada para o melhor desempenho da mistura no estado fresco e no estado endurecido.

As restantes formulações geopoliméricas (GeoxCV) foram obtidas pela mistura de cal hidráulica (NHL), cinzas volantes (CV), com diferentes percentagens em massa (wt%), solução de hidróxido de sódio (NaOH) e superplastificante (SP). Neste caso, o rácio solução/ligante (s/l) foi obtido em função das características da solução de NaOH. A massa volúmica da solução NaOH ($\rho=1,36\text{g/cm}^3$) é superior à da água ($\rho=1\text{ g/cm}^3$) logo, para termos o mesmo volume de parcela líquida, foi necessário aumentar a massa da solução e, portanto, o rácio s/l para 0,68.

Tabela 3.5 – Composição dos *grouts* (valores apresentados em massa)

Misturas	NHL (wt%)	CV (wt%)	Solução NaOH/ligante (s/l)	Água/ligante (a/l)	SP (wt%)
Gref	100	-	-	0,5	
Geo 20CV	80	20			
Geo 50CV	50	50	0,68	-	0,4
Geo 80CV	20	80			
Geo 100CV	-	100			

A dosagem de SP foi definida a partir de testes realizados apenas em *grouts* à base de geopolímero, onde o valor de 0,4wt% (percentagem sobre o peso de ligante) foi o mínimo alcançado para o *grout* possuir uma fluidez adequada. Esta dosagem foi mantida constante para todas as formulações.

3.3.1 Procedimento de amassadura

Inicialmente foram pesados todos os constituintes sólidos com auxílio da balança 1 (figura 3.3a), para a cal hidráulica e cinzas volantes, e da balança 2 (figura 3.3b), para o superplastificante. Estes materiais foram misturados entre si durante aproximadamente 1 minuto (figura 3.3c). À parte foi pesada a parcela líquida (água ou solução de hidróxido de sódio preparada antecipadamente) necessária, com balança 1. Depois de humedecer previamente o recipiente de mistura e a haste (figura 3.3d e 3.3e) foram introduzidos todos os elementos (sólidos e líquidos) e misturados durante 2 minutos. Terminada esta ação desligou-se a misturadora e, com o auxílio de uma espátula flexível, retiraram-se os grumos ou qualquer aglomerado de partículas depositadas no fundo e nas paredes do recipiente. Esta etapa tem duração variável, entre 1 a 2 minutos, conforme a homogeneidade e a fluidez apresentada pelo *grout*. Por fim liga-se a misturadora durante mais 2 minutos e após esse tempo o *grout*

está pronto para a realização dos ensaios no estado fresco e para a preparação dos provetes (figura 3.3f).

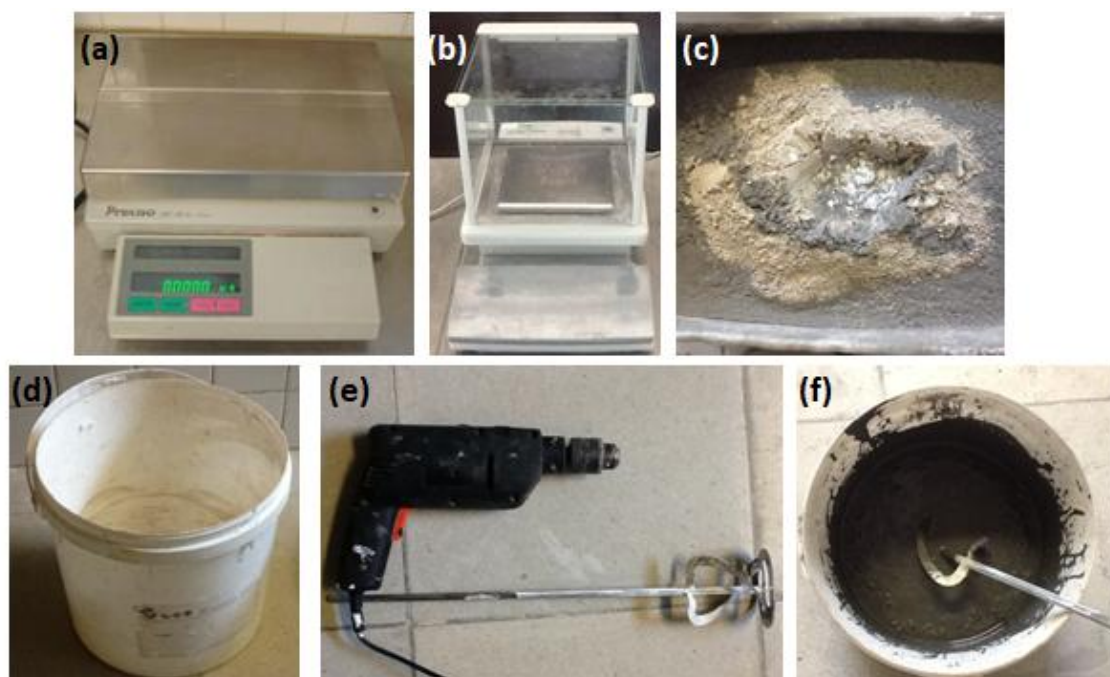


Figura 3.3 – Equipamento e material utilizado na elaboração dos *grouts*: (a) Balança 1; (b) Balança 2; (c) Mistura dos constituintes sólidos; (d) Recipiente utilizado para a mistura; (e) Misturadora; (f) Mistura concluída

O procedimento de amassadura descrito foi adotado para todas as misturas, quer fossem destinadas aos ensaios no estado fresco quer no estado endurecido. O objetivo foi garantir uma preparação idêntica pelo mesmo operador em todas as misturas, de forma a eliminar qualquer tipo de erro que pudesse resultar deste processo, pois diferentes métodos têm interferência no resultado final. A água utilizada na amassadura e na preparação da solução de hidróxido de sódio foi retirada da rede pública do concelho de Almada, apresentando um pH entre os 7 e os 7,5 (segundo o boletim informativo do concelho).

3.3.2 Provetes prismáticos

Para a realização dos ensaios no estado endurecido foram produzidos 7 provetes *standard* (40x40x160 mm³) para cada tipo de mistura, de acordo com esquema apresentado no capítulo 3.1. Na sua execução utilizaram-se moldes metálicos prismáticos, que foram previamente pincelados em todas as faces com óleo descofrante, de modo a facilitar a

desmoldagem dos provetes, e ainda aplicado silicone vedante nos bordos exteriores para evitar fugas (figura 3.4a).

Após a realização da amassadura, o *grout* foi imediatamente colocado nos moldes de forma a evitar qualquer alteração química e física que pudesse ocorrer durante o tempo de espera e consequentemente, influenciar os resultados finais. Depois do molde totalmente preenchido foram executados ligeiros movimentos, para garantir a homogeneidade do *grout* em todas as direções do provete; posteriormente o molde foi rasado com uma espátula de modo a nivelar a superfície dos provetes (figura 3.4b e 3.4c)

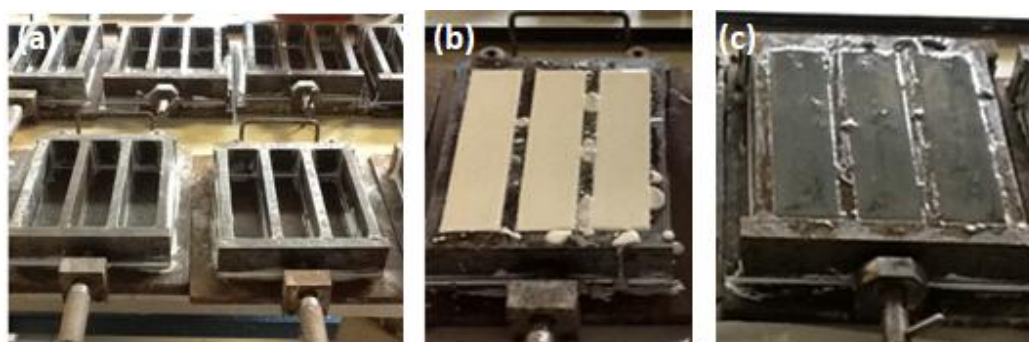


Figura 3.4 – Moldes para a realização dos provetes *standard*: (a) Preparação dos moldes; (b) Moldes com *grout* de referência; (c) Moldes com *grout* à base de geopolímero

- **Condições de cura**

Depois de todos estes procedimentos, os provetes, ainda nos moldes, foram deslocados para uma sala condicionada onde foram submetidos, durante o período de cura, a condições de temperatura e humidade relativa controladas a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\%$ respetivamente.

A desmoldagem da maioria dos provetes ocorreu 7 dias após a amassadura (figura 3.5). No entanto, os provetes de *grouts* à base de geopolímero com maior percentagem de cinzas volantes (Geo80CV e Geo100CV) ainda não estavam em condições de serem desmoldados, o que só aconteceu passados 15 dias da amassadura. Isto pode ser explicado pela existência mais intensa da reação de geopolimerização devido à maior quantidade de material precursor (maior fonte de aluminosilicatos). Quando termina este processo existe libertação de água que foi consumida durante a fase de dissolução da matéria-prima, o que se verifica pelo aparecimento de uma lâmina de água na superfície dos provetes. Por esse motivo, o período de cura inicial dos provetes com as composições referidas foi um pouco mais demorado.

Também é importante referir que, após a desmoldagem, os provetes com maior percentagem de cinzas volantes (Geo50CV, Geo80CV e Geo100CV) já apresentavam evidências de eflorescências.



Figura 3.5 – Provetes desmoldados

3.4 Ensaios realizados no estado fresco

Os ensaios no estado fresco, referidos abaixo, foram realizados logo após a execução das misturas e permitem analisar o comportamento do *grout* principalmente durante a fase de injeção. Como refere Jorne *et al.*, (2012) o sucesso do processo de injeção será assegurado se existir um adequado escoamento do *grout* no meio poroso, daí a necessidade de uma conceção adequada que garanta boas propriedades do *grout* fresco, tais como alta estabilidade e um bom comportamento reológico (baixa viscosidade plástica e tensão de cedência).

- Estabilidade
- Medições reológicas

3.4.1 Estabilidade

A estabilidade do *grout* é um parâmetro muito importante para avaliar o seu desempenho no estado fresco. Durante e após a injeção, a homogeneidade do *grout* é perdida devido ao assentamento das partículas em suspensão, podendo levar à ocorrência de segregação e de exsudação. Quanto maior for a tendência de separação em fases, ou seja, quanto mais rápido e maior for a deposição de partículas, mais instável é o *grout* (Baltazar *et al.*, 2012).

Este fenómeno foi analisado através de um procedimento desenvolvido por Van Rickstal (2000) que tem como base a Lei de Arquimedes: “todo o corpo mergulhado num fluido em repouso fica sujeito a uma força vertical de baixo para cima, cuja intensidade é igual ao valor do peso do fluido deslocado pelo corpo”. Essa força, denominada impulsão, vai variar com a massa volúmica do fluido. A deposição de partículas no fundo leva a uma diminuição da massa volúmica nas camadas superiores e, conseqüentemente, a uma diminuição da impulsão.

Depois de realizada a mistura, a amostra é transferida para um *goblet* de 250ml que, por sua vez, foi colocado numa balança. Depois do conjunto tarado, foi inserido um corpo de diâmetro conhecido (figura 3.6b) suspenso numa trave de madeira, de forma perfeitamente estável, como demonstra a figura 3.6a. É de salientar que apenas a parte inferior do corpo foi introduzida à superfície da mistura, pois é nessa zona que a instabilidade ocorre com maior evidência.



Figura 3.6 – Ensaio de estabilidade: (a) Realização do ensaio; (b) Corpo de diâmetro conhecido

Os valores que aparecem no visor foram registados de 5 em 5 minutos durante um tempo total de 90 minutos. Esses valores dizem respeito à força de impulsão sentida pelo corpo que, como foi explicado, corresponde à massa volúmica do fluido deslocado. Com a deposição de partículas o valor da impulsão vai diminuir ao longo do tempo. Quanto maior for a diferença entre o primeiro e o último registo, mais instável é o *grout*.

Decorridos os 90 minutos, o corpo suspenso foi retirado e foi medida, com auxílio de uma craveira, a altura imersa, h (cm) (parte do corpo que se encontrava no interior do *grout*). Com este valor e com o raio, r (cm) conhecido calculou-se o volume de corpo imerso, V :

$$V = A_b \times h = \pi r^2 \times h [cm^3] \quad (3.3)$$

Posteriormente foi calculada a massa volúmica do *grout*, ρ :

$$\rho = \frac{M}{V} [g/cm^3] \quad (3.4)$$

Em que, M (g) é a massa lida na balança e V (cm³) é o volume do corpo imerso.

Fazendo o quociente entre os diferentes valores de massa volúmica registados ρ_x e a massa volúmica inicial, ρ_i consegue perceber-se a evolução da estabilidade ao longo do tempo:

$$Estabilidade = \frac{\rho_x}{\rho_i} \times 100 [\%] \quad (3.5)$$

O ensaio de estabilidade decorreu no laboratório de materiais do DEC a uma temperatura de 20±2°C e humidade relativa de 60±5%.

3.4.2 Medições reológicas

Para a determinação dos parâmetros reológicos são vários os equipamentos e/ou procedimentos que podem ser utilizados. Estes são escolhidos em função do grau de precisão, da disponibilidade de recursos e da finalidade a que se destinam os resultados obtidos. Os equipamentos mais simples permitem determinar, indiretamente, a viscosidade e a tensão de cedência; os mais evoluídos tecnologicamente, como é o caso dos reómetros rotacionais, são capazes de aferir os valores da viscosidade e da tensão normal em função da taxa de corte e da tensão de corte.

O ensaio reológico foi realizado no CENIMAT, com recurso a um reómetro da gama Bohlin Gemini HR^{nano}, marca Malvern Instruments (figura 3.7). O reómetro está ligado a um computador que possui o *software* reológico Bohlin Rotational, onde são registados os dados dos ensaios. Para todas as composições ensaiadas o reómetro foi preparado da mesma forma: foi escolhido o prato de 40 mm de diâmetro, definido um *gap* (afastamento entre pratos) de 2 mm e uma temperatura de 20°C; o prato inferior foi forrado com *parafilm* (como demonstrado na figura 3.8a) devido à natureza do *grout* poder danificar o equipamento, possuindo também a vantagem de facilitar o processo de limpeza. As misturas foram realizadas no DEC (Departamento de Engenharia Civil), segundo o método de amassadura descrito anteriormente, e transportadas para o laboratório de reologia do CENIMAT|i3N.



Figura 3.7 – Reômetro rotacional Bohlin Gemini HR^{nano},
Malvern Instruments

Cada ensaio começou 10 minutos após a elaboração dos *grouts* e teve a duração total de 7 minutos. Após a colocação da amostra no reômetro o protocolo adotado foi o seguinte: aplicação de pré-carga com uma taxa de corte de $0,5s^{-1}$ durante 60 segundos seguidos de 60 segundos de repouso. Esta pré-carga foi aplicada para homogeneizar a amostra e garantir um estado inicial semelhante em todos os ensaios. Posteriormente foi aplicado um programa durante 5 minutos, onde a taxa de corte foi aumentada dos 0,5 aos $300s^{-1}$ seguindo-se uma redução análoga dos $300s^{-1}$ até ao repouso. Cada taxa de corte foi aplicada tempo suficiente para, simultaneamente, obter um estado estacionário e limitar a segregação e hidratação. O programa constituído pelas duas rampas originou a curva de fluxo.

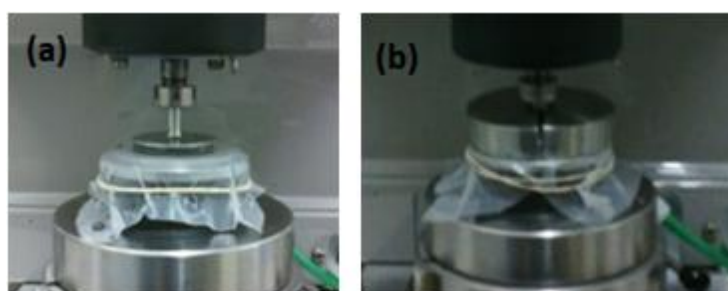


Figura 3.8 – Geometria utilizada durante as medições reológicas: (a) Prato inferior forrado com *parafilm*; (b) Geometria para impedir a fuga da amostra pelas extremidades do prato inferior.

O ensaio de reologia possibilitou a determinação da tensão de cedência, consistência, viscosidade plástica e índice de fluidez através dos modelos Bingham, Herschel & Bulkley e Lei da Potência.

3.5 Ensaios realizados no estado endurecido

Esta fase da campanha experimental decorreu no DEC entre Outubro e Dezembro de 2018 a partir dos 28 dias de cura. Antes da execução de cada ensaio (com exceção do ensaio de secagem) os provetes foram colocados numa estufa ventilada a uma temperatura de $60\pm5^{\circ}\text{C}$ para atingirem massa constante. Os ensaios realizados foram os seguintes:

- Massa volúmica
- Porosidade aberta
- Resistência mecânica
- Absorção de água por capilaridade
- Secagem
- Resistência ao ataque por cloretos

3.5.1 Massa volúmica

O ensaio de massa volúmica foi realizado com as partes dos provetes resultantes do ensaio de compressão e de acordo com os termos da norma NP EN 1936:2008.

O ensaio iniciou-se com a limpeza dos provetes para retirar o material granular solto. Depois determinou-se a massa seca M_1 (g) dos mesmos. Seguidamente, os provetes foram colocados num exsicador e, com auxílio de uma bomba de vácuo, foi diminuída a pressão gradualmente até 2667 Pa, mantendo-se estas condições durante 24 horas. Após o intervalo de tempo referido e sem comprometer a pressão anterior, fez-se penetrar lentamente água da rede até à imersão total dos provetes (procedimento que demorou sensivelmente 20 minutos) (figura 3.9a). Os provetes estiveram sujeitos a este ambiente durante 24 horas. Terminadas as 24 horas o exsicador foi aberto e os provetes, ainda imersos, foram mantidos à pressão atmosférica durante novas 24 horas (figura 3.9b). Findadas as 72 horas de ensaio realizaram-se as pesagens hidrostática M_2 (g), com o provete imerso num cesto de rede suspenso numa balança (figura 3.10a e 3.10b), e saturada M_3 (g), tendo o provete sido limpo com um pano húmido para remover a água em excesso (figura 3.10c). A massa volúmica foi determinada com a seguinte expressão:

$$\text{Massa volúmica} = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \times 10^3 [\text{Kg}/\text{m}^3] \quad (3.6)$$

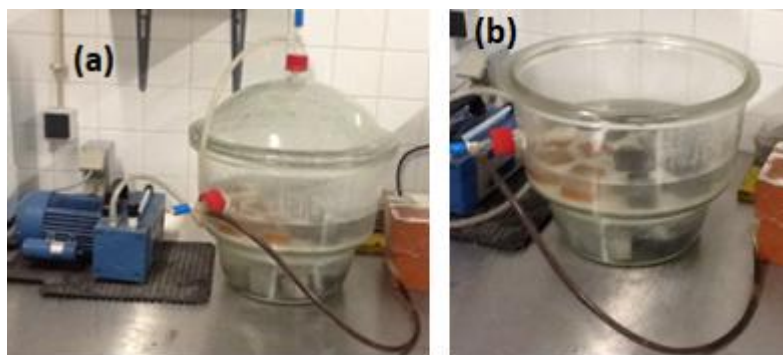


Figura 3.9 – Ensaio de massa volúmica e porosidade aberta: (a) Provetes no exsicador imersos em água com pressão 2667Pa; (b) Provetes no exsicador imersos em água à pressão atmosférica

3.5.2 Porosidade aberta

A porosidade é um dos fatores mais importantes, senão o mais importante, no comportamento dos *grouts* e desempenha um papel determinante na sua durabilidade. Isto porque o valor de porosidade influencia de forma direta diversas propriedades e comportamentos, como absorção de água, permeabilidade, suscetibilidade às degradações e resistências mecânicas (Jorne *et al.*, 2012).

O ensaio para aferir a porosidade aberta é precisamente o mesmo da determinação da massa volúmica, explicado no capítulo anterior, sendo o seu valor obtido através da seguinte expressão:

$$Porosidade\ aberta = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100 [\%] \quad (3.7)$$

Onde, M_1 , M_2 e M_3 (g) são respetivamente a massa seca, massa hidrostática e massa saturada do provete.

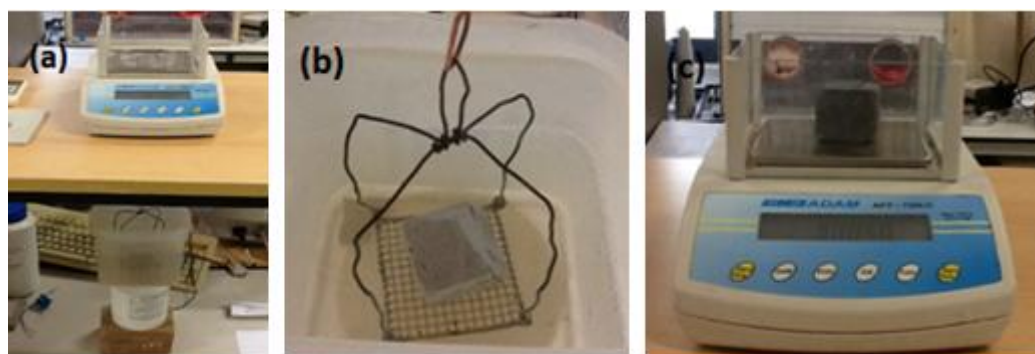


Figura 3.10 – Ensaio de massa volúmica e porosidade aberta: (a) e (b) Pesagem hidrostática; (c) Pesagem saturada

3.5.3 Resistência mecânica

Resistência à tração por flexão

Este ensaio foi realizado com recurso a uma prensa hidráulica, ZWICK Z050 equipada com uma célula de carga de 50KN e com base na norma 1015-11:1999a (CEN, 1999). Consiste na aplicação de uma carga equidistante dos apoios onde a face superior é comprimida e a inferior é tracionada. A rutura ocorre quando se atinge a carga última na zona tracionada, de onde resultam duas metades. De acordo com a norma, o objetivo do ensaio é determinar a tensão de rotura de cada provete.

Em primeiro lugar foi necessário montar os acessórios do ensaio de flexão nomeadamente os apoios, com um espaçamento de 100mm, e a célula de carga. De seguida, colocou-se o provete, com dimensões 40×40×160 mm³, centrado, com o eixo longitudinal perpendicular aos apoios e à célula (figura 3.11), tendo o cuidado de a face livre no molde não ficar em contato com nenhum destes elementos. O carregamento foi aumentado de forma constante a uma taxa de 0,2mm/min até ocorrer a rutura. O *software* regista um gráfico força-deslocamento de onde foi possível retirar o valor da carga última de rotura. Este valor corresponde ao pico (valor máximo) do gráfico ao qual se segue uma descida abrupta.

Sabendo o valor da carga última de rotura e as dimensões do provete foi possível determinar a resistência à tração por flexão, R_t (MPa) através da seguinte equação:

$$R_t = \frac{3 \times F_t \times l}{2 \times b \times d^2} [MPa] \quad (3.8)$$

Em que, F_t (N) é a carga última de rotura à tração por flexão, l (mm) a distância entre apoios, b (mm) a largura do provete e d (mm) a altura do provete.



Figura 3.11 – Ensaio de resistência à tração por flexão

Resistência à compressão

Para a realização deste ensaio foi utilizada novamente a prensa hidráulica, ZWICK Z050 e a norma EN 1015-11:1999a (CEN, 1999).

O equipamento foi preparado, desta vez, com dois pratos colocados nas faces superior e inferior da prensa. Cada metade dos provetes resultante do ensaio de flexão foi colocada num acessório de dimensões conhecidas que, por sua vez, foi posicionado entre os dois pratos (figura 3.12a). Este acessório garante uma maior uniformidade na aplicação da carga e aderência entre o provete e a prensa. Mais uma vez, teve-se o cuidado de a face livre no molde não ficar em contacto com nenhuma das superfícies do acessório. O carregamento foi aumentado de forma constante a uma taxa de 0,7mm/min até ocorrer a rutura. O *software* regista um gráfico força-deslocamento de onde foi possível retirar o valor da carga última de rutura que corresponde ao valor máximo que aparece no gráfico.

A resistência à compressão, R_c (MPa) dos provetes é dada pela seguinte expressão:

$$R_c = \frac{F_c}{A} [MPa] \quad (3.9)$$

Onde, F_t (N) é a carga última de rutura à compressão e A (mm²) é a área de aplicação.

A área de aplicação é determinada pela largura de cada provete multiplicada pela largura do acessório metálico (40mm).

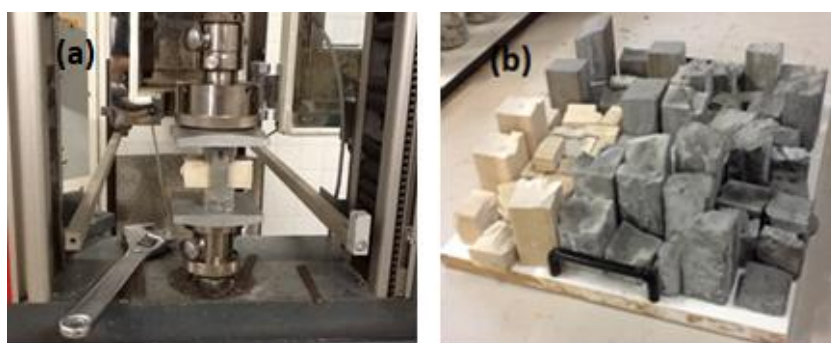


Figura 3.12 – Ensaio de resistência à compressão: (a) Realização do ensaio; (b) Provetes depois de ensaiados

3.5.4 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado com provetes inteiros (três de cada composição) e segundo a norma EN 1015-18:2002 (CEN, 2002).

Em primeiro lugar foi medida a secção da base dos provetes $S \text{ (m}^2\text{)}$. Seguidamente os provetes foram impermeabilizados com recurso a película aderente e elásticos deixando apenas a base a descoberto (figura 3.13a). A impermeabilização serve para que a ascensão da água ocorra numa única direção, pela face inferior do provete que estaria em contato com a lâmina de água.

O ensaio decorreu numa sala condicionada com temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $65 \pm 5\%$. Para a realização do ensaio foi preparada uma caixa estanque com ambiente húmido, obtido através de uma massa de água (figura 3.13b). O tabuleiro onde decorreu o ensaio foi colocado no interior da caixa e nivelado com recurso a dois suportes; continha uma lâmina de água com 2 mm e uma rede de borracha para permitir a entrada da água pela base (figura 3.13c). Esta lâmina foi verificada ao longo do ensaio com o auxílio de uma régua. O ensaio começou com a medição da massa seca e, em seguida, os provetes foram colocados no tabuleiro e foram realizadas pesagens aos 5, 10, 15, 30 minutos e 1 hora. A partir desse ponto as massas foram medidas de hora a hora durante 7 horas. Finalmente, as pesagens foram efetuadas de 24 em 24 horas, até a variação de massa entre pesagens consecutivas ser inferior a 2%, o que levou um tempo total de ensaio de 8 dias.

Para uniformização do procedimento de ensaio, a pesagem de cada provete foi feita assim que um pingo grosso escorria, propositadamente, da base do provete. Teve-se também o cuidado de evitar a queda de gotículas sobre os outros provetes e de realizar as pesagens rapidamente, garantindo que a caixa não estivesse aberta mais tempo do que o necessário (de modo a manter as condições de humidade pretendidas).



Figura 3.13 – Ensaio de absorção de água por capilaridade; (a) Impermeabilização dos provetes; (b) Caixa estanque; (c) Tabuleiro com rede de borracha

Com as massas determinadas ao longo do tempo e a massa do provete seco calculou-se o valor da quantidade de água absorvida, $m \text{ (Kg/m}^2\text{)}$ com a seguinte expressão:

$$m = \frac{m_x - m_0}{S} \text{ [Kg/m}^2\text{]} \quad (3.10)$$

Em que, m_x (Kg) é a massa do provete no instante x , m_0 (Kg) a massa do provete no instante inicial e S (m^2) a área da secção do provete em contato com a água.

Com estes valores é possível traçar o gráfico de absorção capilar que representa a capacidade de absorção de água de cada *grout* ao longo do tempo. Para saber a velocidade com que ocorre essa absorção determina-se o coeficiente de capilaridade (CC), que corresponde ao declive do troço inicial do gráfico referido.

3.5.5 Secagem

O ensaio de secagem foi realizado no seguimento do ensaio de capilaridade, com base na norma europeia EN 16322:2013 (CEN, 2013) e decorreu na sala condicionada a uma temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $65 \pm 5\%$.

Os provetes foram vedados na base em contacto com a lâmina de água através de película aderente e elásticos e a face oposta foi destapada, ou seja, a face que durante o ensaio de capilaridade esteve em contacto com a água ficou isolada (figura 3.14). Deste modo garantiu-se a secagem unidirecional dos provetes pela face contrária.



Figura 3.14 – Ensaio de secagem

A primeira pesagem do ensaio de secagem corresponde à última do ensaio de capilaridade. Seguidamente foram realizadas medições diárias até ser atingida a massa constante entre pesagens consecutivas, respeitando a equação abaixo. A duração do ensaio foi de 10 dias.

$$1,0 \geq \frac{m_0 - m_{x-1}}{m_0 - m_x} \geq 0,9 \quad (3.11)$$

Onde, m_x (Kg) é a massa do provete no instante x e m_0 (Kg) a massa do provete no instante inicial.

As sucessivas pesagens diárias permitiram construir a curva de secagem que relaciona a massa de água retida, m (Kg/m²) com o tempo.

$$m = \frac{m_x - m_0}{S} \text{ [Kg/m}^2\text{]} \quad (3.12)$$

Em que, m_x (Kg) é a massa do provete no instante x , m_0 (Kg) a massa do provete no instante inicial e S (m²) a área da secção do provete em contacto com a água.

A taxa de secagem (TS) corresponde ao declive inicial da curva de secagem, que traduz a velocidade de secagem inicial de cada provete. A evolução global do processo de secagem é obtida pelo cálculo do índice de secagem (IS) que representa a perda de água dos provetes durante todo o ensaio:

$$IS = \frac{\sum_{x=1}^{x=n} ((t_x - t_{x-1}) \times \frac{w_{x-1} + w_x}{2})}{w_{máx} \times t_f} \quad (3.13)$$

Onde, t_x (min) é o tempo de ensaio x , t_f (min), o tempo de ensaio final, w_x (%) o teor de água no instante x e $w_{máx}$ (%) o teor de água no início do ensaio.

O teor de água, w (%) ao longo do ensaio é calculado pela seguinte equação:

$$w = \frac{m_x - m_s}{m_s} \text{ [%]} \quad (3.14)$$

Em que, m_x (Kg) é a massa do provete no instante x , m_s (Kg) a massa do provete seco (antes do ensaio de capilaridade).

O *grout* será mais eficiente quanto maior for a perda de água na fase inicial (alta taxa de secagem) e quanto menor for o valor do índice de secagem, significando que a secagem global foi rápida (Gomes, 2016).

3.5.6 Resistência ao ataque por cloretos

O ensaio de resistência ao ataque por cloretos foi realizado com base na norma portuguesa NP EN 12370:2001 e decorreu no laboratório de materiais do DEC a uma temperatura de 20±2°C e humidade relativa de 60±5%. Apesar de na norma estar preconizado o uso de uma solução de sulfato de sódio decahidratado foi utilizada uma solução de cloreto

de sódio, por este se encontrar imediatamente disponível no laboratório e não comprometer o calendário da campanha experimental. Nesta solução foi mantida a concentração indicada na norma de 14%.

Em primeiro lugar foi preparada a solução de cloreto de sódio e colocada num recipiente estanque, tentando manter este tapado sempre que possível para evitar a evaporação. Os provetes foram pesados e imersos dentro do recipiente durante 2 horas tendo o cuidado de deixar um espaçamento não inferior a 10 mm entre provetes e uma distância não inferior a 20 mm até às paredes do recipiente (figura 3.15a). Após a imersão, os provetes foram colocados numa estufa a 80°C durante no mínimo 48 horas, arrefecidos durante 2 horas e novamente pesados. Repetiu-se este procedimento durante 10 ciclos. De salientar que apenas no primeiro ciclo foi utilizada a solução de cloreto de sódio para proceder à contaminação dos provetes com sais, sendo os restantes ciclos realizados com água. Quando a massa do provete era reduzida a cerca de metade da massa inicial, esse provete era retirado do ensaio.



Figura 3.15 – Ensaio de resistência ao ataque por cloretos: (a) Provetes imersos no interior do recipiente; (b) Provetes no fim do ensaio; (c) Pormenor da penetração de sais num provete

Foram realizadas dois tipos de análise, uma análise visual (figura 3.15c) demonstrando a degradação dos provetes ao longo do ensaio, e uma análise através da variação de massa dos provetes, recorrendo à seguinte equação:

$$\text{Variação de massa} = \frac{m_x - m_0}{m_0} \times 100 [\%] \quad (3.15)$$

Em que, m_x (g) é a massa do provete no instante x e m_0 (g) a massa do provete no instante inicial.

4. Apresentação e discussão dos resultados

No presente capítulo, são apresentados os resultados obtidos dos ensaios realizados durante a campanha experimental, descritos no capítulo anterior. Uma vez que a temática de *grouts* à base de geopolímeros para consolidação de alvenaria antiga é muito recente, os resultados apresentados vão ser comparados com trabalhos realizados na área dos mais variados *grouts* de injeção existentes e na área dos diferentes materiais geopoliméricos, sejam eles argamassas, pastas ou *grouts* para a consolidação de solos. Desta forma é possível analisar e compreender o comportamento deste novo recurso para a reabilitação do património edificado.

Numa primeira fase vão ser discutidos os resultados relativos ao estado fresco, seguidos dos resultados obtidos para o estado endurecido. Nos gráficos apresentados todas as barras/linhas exibem cores distintas ou encontram-se nitidamente legendadas, de forma a diferenciar as misturas de *grout* realizadas.

É importante referir que, após a amassadura, apenas as formulações Gref, Geo100CV e Geo80CV apresentavam comportamento característico de *grout* de injeção, ou seja, uma suspensão fluida, enquanto as composições Geo50CV e Geo20CV aproximavam-se mais da consistência de uma pasta. Contudo, todas as misturas foram analisadas na maioria dos ensaios descritos.

4.1 Caracterização dos *grouts* no estado fresco

4.1.1 Estabilidade

Boa estabilidade do *grout* é um dos requisitos chave para a sua injeção no interior do meio poroso. A análise dos resultados de estabilidade foi feita a partir da variação de massa volúmica em relação à massa volúmica inicial. Quanto menor for essa variação ao longo do tempo mais estável é a mistura, ou seja, maior é a capacidade de permanecer homogénea e, consequentemente, menor é a tendência para ocorrer segregação e exsudação. Os resultados apresentados são relativos a apenas três composições (Gref, Geo100CV e Geo80CV) uma vez que as misturas Geo50CV e Geo20CV, depois de ensaiadas, não apresentavam fenómenos de instabilidade (a massa volúmica final era igual ao valor inicial).

A observação das curvas descritas pelas misturas (figura 4.1) permite constatar um comportamento díspar entre elas ao longo dos 90 minutos de ensaio. O *grout* de referência (Gref) apresenta uma perda contínua de massa volúmica, sendo esta mais acentuada nos instantes iniciais. Este comportamento poderá ser explicado por um equilíbrio das forças de suspensão, nas quais o efeito dispersivo do superplastificante pode ter alguma influência, devido à aproximação das partículas em assentamento (Baltazar *et al.*, 2014).

Em relação aos *grouts* de geopolímero, apesar de numa fase inicial (até aos 40 minutos), o Geo80CV apresentar melhor comportamento, a partir desse ponto existe um decréscimo abrupto da massa volúmica chegando mesmo a atingir valores próximos do Gref no final do ensaio. Por outro lado, o Geo100CV exibe uma perda de massa volúmica pequena e relativamente constante ao longo tempo. Neste caso, o facto de existir maior quantidade de parcela líquida (rácio s/l) não tem significado, contrariamente ao que acontece com os *grouts* ditos clássicos, em que um maior rácio a/l conduz a maior instabilidade. Isto acontece porque quando se misturam os constituintes (solução NaOH e cinzas volantes) existe a dissolução da fonte de aluminosilicatos pelo ativador alcalino, por meio de uma reação de hidratação que consome grande parte da água existente, formando uma estrutura estável.

A presença de NHL no *grout* Geo80CV é responsável pelo seu comportamento. As partículas de cal têm maior superfície específica do que as das cinzas volantes e portanto, numa fase inicial, vão ajudar a consumir a água livre presente na mistura conduzindo a uma maior estabilidade (Baltazar *et al.*, 2015). Com o passar do tempo, essas mesmas partículas têm tendência para se depositarem no fundo do recipiente, tal como acontece com o Gref, originando o fenómeno inverso: instabilidade.

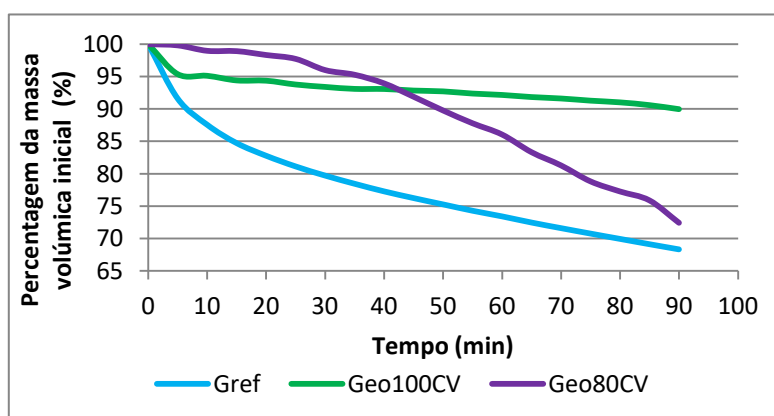


Figura 4.1 – Ensaio de estabilidade: registo de perda de massa volúmica (%) em função do tempo

Ao comparar estes resultados com outras formulações de *grouts* de cal hidráulica natural estudadas em trabalhos realizados por Baltazar *et al.* (2014;2015), Cardoso (2015) e Telha (2015) verifica-se o bom comportamento e a viabilidade das caldas geopoliméricas no que toca à estabilidade. Por exemplo, observando a figura 4.2, no *grout* representado a cinzento estudado por Baltazar *et al.*, (2015), com rácio a/l igual a 0,5, 0,5wt% de SP e 10wt% de cinzas volantes, a perda de massa volúmica aos 30 minutos é de 10%. Este valor é superior aos obtidos para as misturas Geo100CV e Geo80CV (7% e 4%, respetivamente). No *grout* estudado por Telha (2015) representado a preto, com rácio a/l igual a 0,5 e 0,4wt% de SP, a perda de massa volúmica aos 60 minutos é de 28%, valor superior aos 8% obtido pelo Geo100CV, com o mesmo tempo de ensaio. É importante salientar que esta análise é puramente teórica, podendo existir diferenças devido a materiais e procedimentos (ensaio e mistura) distintos.

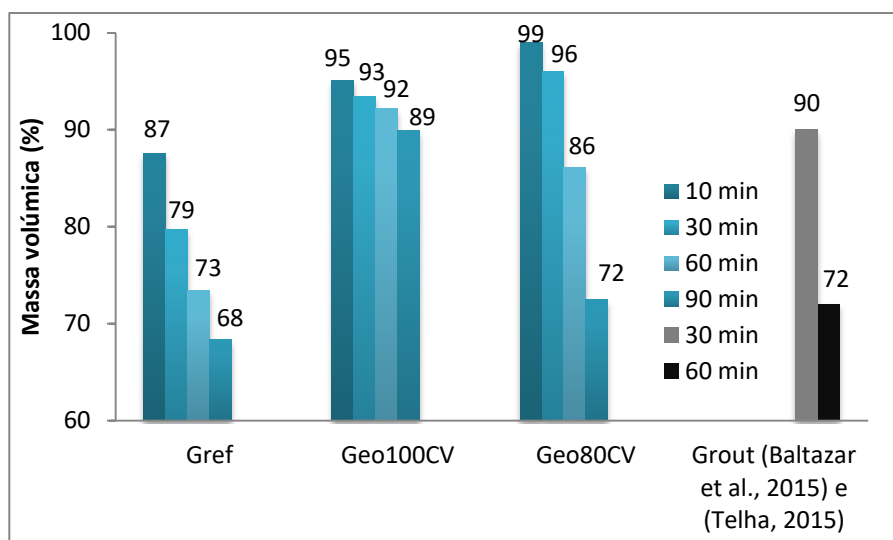


Figura 4.2 – Quebra de massa volúmica (%) do *grout* para os tempos parciais de 10, 30, 60 e 90 minutos com resultados de Baltazar *et al.*, (2015) e Telha (2015)

4.1.2 Medições reológicas

Antes de analisar os resultados provenientes do ensaio reológico, é importante relembrar que apenas as composições Gref, Geo100CV e Geo80CV apresentaram um comportamento característico de *grout*. O incremento da percentagem de NHL provocou um decréscimo considerável da trabalhabilidade das composições Geo50CV e Geo20CV.

Na figura 4.3 encontram-se representadas, com pontos, as curvas de fluxo para todas as composições. Como é possível observar, todas elas apresentam um comportamento reofluidificante, isto é, existe um decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de corte. No entanto, pode dizer-se que o desenvolvimento da curva Geo100CV aproxima-se bastante de um fluido de Bingham pois a viscosidade plástica mantém-se praticamente constante (os valores quase que formam uma reta). Apesar de não ser muito perceptível pelo gráfico, o início do escoamento de todas as formulações ocorre para uma dada tensão, denominada tensão de cedência. Para valores inferiores a essa tensão os fluidos comportam-se como sólidos. Todas as formulações analisadas apresentam, portanto, um comportamento viscoplástico, característico de um *grout* de injeção de cal hidráulica (escoamento reofluidificante com tensão de cedência). Este comportamento também é verificado para alguns *grouts* à base de geopolímero estudados por Gullu *et al.* (2019) e Aboulayt *et al.* (2018), ainda que estes sejam formulados com diferentes materiais. O primeiro utiliza cinzas volantes e silica de fumo como elementos percursores, o segundo utiliza cinzas volantes e metacaulino, ambos ativados com uma solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio.

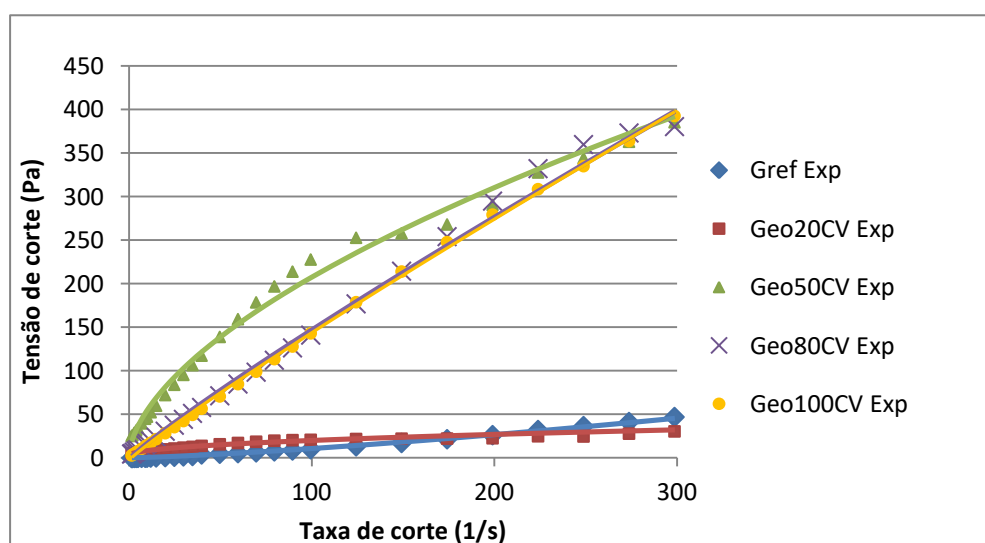


Figura 4.3 – Curvas de fluxo experimentais (pontos) e ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley (linhas)

O ajuste entre os valores medidos e o modelo que caracteriza teoricamente os parâmetros reológicos (consistência, tensão de cedência e índice de fluidez) foi feito através do modelo de Herschel-Bulkley (também ele representado com linhas no gráfico da figura 4.3) pois era aquele que se adaptava melhor às curvas de fluxo de todas as formulações, permitindo assim uma comparação entre os resultados obtidos.

A tensão de cedência está associada à capacidade do *grout* preencher os vazios e escoar pelo meio poroso quando é aplicada uma determinada tensão de corte. A velocidade com que esse escoamento ocorre está relacionada à viscosidade plástica e, consequentemente, com a consistência da calda. Baixa consistência leva a maiores velocidades de escoamento, para a mesma tensão aplicada (Bras & Henriques, 2012). Assim, as condições reológicas ideais para uma boa aplicação do *grout* são valores baixos de tensão de cedência e de consistência.

Pela observação do gráfico da figura 4.4a, representativo da tensão de cedência, o valor mínimo ocorre para a Gref. A substituição da água pela solução NaOH, nos *grouts* de geopolímero, e o aumento progressivo da percentagem de cal hidráulica conduz a um incremento na tensão de cedência. Este comportamento não se verifica para o Geo20CV, que possui uma tensão de cedência inferior à do Geo50CV. De facto, não é expectável que esta composição apresente este tipo de resultados, o que também se verifica nos valores de consistência. Isto pode ser explicado pela existência de erros (por exemplo devido a fenómenos de escorregamento) durante a realização do ensaio reológico.

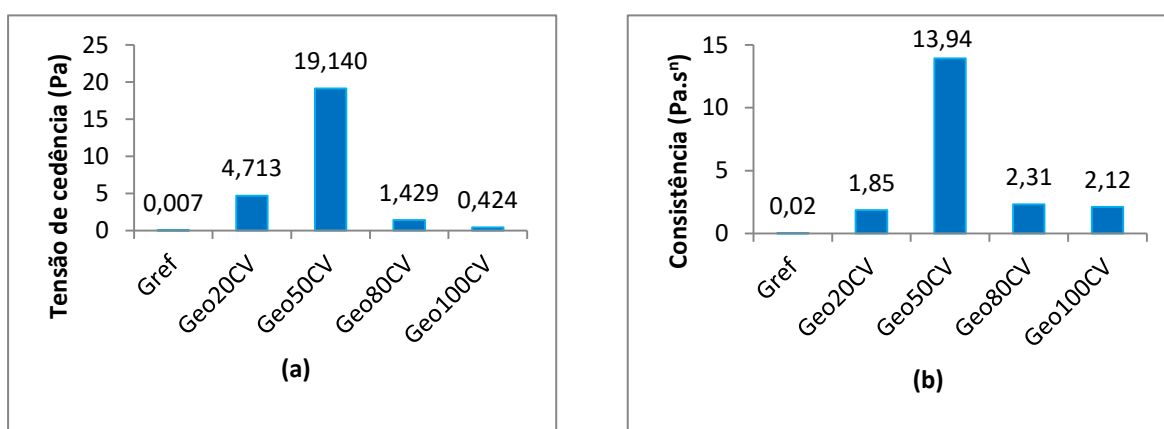


Figura 4.4 – Parâmetros reológicos pelo modelo de Herschel-Bulkley: (a) Tensão de cedência; (b) Consistência

A consistência dos *grouts* formulados (figura 4.4b) apresenta o mesmo padrão de desenvolvimento da tensão de cedência. Este comportamento de consistência crescente em relação a Gref, pode ser explicado pela existência de um duplo efeito. Primeiro, a presença do ativador alcalino NaOH que, só por si, leva a um aumento deste parâmetro, pois possui um valor de viscosidade superior ao da água (cerca de 30%). Segundo, o efeito da cal hidráulica num meio geopolimérico. A reação de geopolimerização inicia-se com a dissolução da sílica e alumina provenientes do material precursor (neste caso são as cinzas volantes). A formação do gel (correspondente à segunda fase) depende da disponibilidade dos monómeros dissociados

de silicatos ($\text{SiO}_n(\text{OH})_4^{n-}$) e aluminatos ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) no meio alcalino, que é ainda mais dependente da extensão da dissolução destas duas espécies da fonte de aluminosilicatos original. Na presença de espécies cálcicas solúveis (cal hidráulica) as reações podem tornar-se mais complexas. Nestas circunstâncias, o cálcio pode precipitar como hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), baixando a alcalinidade do meio e, por isso, a força de dissolução da sílica e da alumina, ou interferir com a formação do gel geopolimérico pela sua reação com os silicatos e aluminatos dissolvidos (Yip *et al.*, 2008). Assim, a interação entre a cal hidráulica e as cinzas volantes num meio alcalino (solução NaOH) tem um elevado impacto na natureza do produto obtido, manifestando-se em termos reológicos, numa maior consistência e tensão de cedência.

O acréscimo da consistência e da tensão de cedência também pode ser explicado pelo maior consumo de água por parte da NHL e pela forma e dimensão das partículas. Como as partículas de NHL são mais alongadas que as das cinzas volantes, possuem uma maior superfície específica, o que faz aumentar a reação de hidratação, isto é, o consumo da água disponível na mistura. Na maioria dos casos, quando existe substituição de ligante ou materiais por outros elementos compostos por partículas com maior superfície específica (mais pequenas ou mais alongadas) existe aumento dos parâmetros reológicos. O efeito contrário ocorre quando a substituição é realizada com partículas maiores ou mais esféricas. Este comportamento verifica-se em estudos realizados sobre *grouts* de cal hidráulica natural: substituição de NHL por nanopartículas de sílica, em Gouveia (2017), aumenta a viscosidade plástica, e a substituição de NHL por cinzas volantes, em Bras *et al.* (2010), diminui a viscosidade plástica e a consistência; e em estudos realizados sobre *grouts* de geopolímero: a maior percentagem de metacaulino e sílica de fumo, face à percentagem de cinzas volantes (em Aboulayt *et al.* (2018) e Gullu *et al.* (2019), respetivamente) conduz a um aumento da consistência, viscosidade plástica e tensão de cedência.

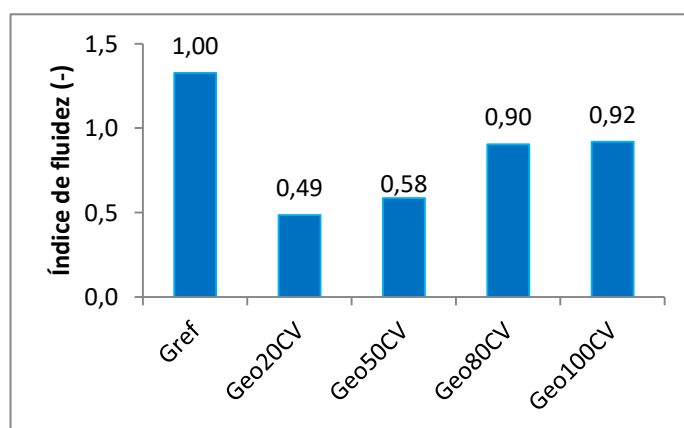


Figura 4.5 – Índice de fluidez das misturas pelo modelo de Herschel-Bulkley

Em relação ao índice de fluidez (figura 4.5), os seus resultados comprovam aquilo que é observado na prática. A composição Gref apresenta o valor mais elevado e para os *grouts* com solução NaOH, existe um decréscimo da fluidez com a adição de NHL.

Com base nos resultados apresentados podemos concluir que, em relação a Gref, as composições geopoliméricas apresentam um pior desempenho reológico. No entanto, os valores de Geo100CV e Geo80CV consideram-se aceitáveis, aproximando-se de um comportamento quasi-Newtoniano. Em relação à composição Geo20CV, a discrepância de resultados obtidos não permite tirar conclusões sobre o seu comportamento reológico real, apesar disso, é possível inferir que esta composição, juntamente com a composição Geo50CV, apresentam valores reológicos (consistência e tensão de cedência) demasiado elevados, não sendo adequadas para o processo de injeção.

4.2 Caracterização dos *grouts* no estado endurecido

4.2.1 Massa volúmica

Os resultados relativos à massa volúmica estão representados na figura 4.6. Existe um ligeiro aumento de massa volúmica de Geo100CV face à mistura de referência. Essa diferença é cada vez mais acentuada pelo incremento de percentagem de NHL nas restantes composições. Os valores de Geo100CV e Geo80CV encontram-se na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Gouveia (2017) em *grouts* de cal hidráulica com nano-sílica. Os resultados de pastas geopoliméricas estudadas por Rocha (2016) com metacaulino e nano partículas de dióxido de titânio ativadas com hidróxido de sódio revelaram-se muito inferiores (na ordem dos 1300Kg/m³) aos resultados obtidos nesta dissertação.

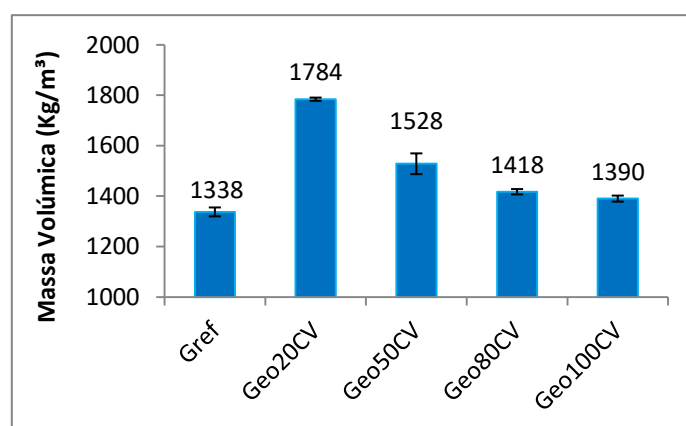


Figura 4.6 – Resultados de massa volúmica

A presença de maior quantidade de NHL provoca um aumento da massa volúmica dos *grouts* à base de geopolímero. Isto acontece porque o cálcio interfere na reação de

geopolimerização originando, durante a fase de endurecimento, uma estrutura interna mais densa e compacta (efeito combinado da matriz geopolimérica com os produtos de hidratação da cal hidráulica natural).

4.2.2 Porosidade aberta

A porosidade aberta é definida como o espaço no interior do *grout* preenchido por ar, que resulta da evaporação da água durante as condições de cura, criando assim ligações ao exterior. Por esse motivo, a quantidade de água utilizada na amassadura tem um papel determinante no grau de porosidade de um *grout*. O ensaio de porosidade aberta permite calcular, em percentagem, o volume de poros abertos ao exterior. Desta forma, é possível quantificar a compacidade do *grout* e a sua capacidade de armazenamento de água.

Pela observação do gráfico da figura 4.7, que diz respeito aos resultados de porosidade aberta, é possível verificar uma diferença significativa entre Gref e as composições geopoliméricas. Isto pode ser explicado pela diferença de intensidade de reações aquando da amassadura dos provetes. Nos *grouts* à base de geopolímero existe uma forte reação de hidratação quando se misturam os constituintes (solução NaOH e cinzas volantes), que consome grande parte da água. Este maior consumo de água durante a amassadura conduz a uma menor quantidade de água livre, logo o volume de espaços ocupados com o excesso de água é menor, dando origem a menor volume de poros dentro da estrutura.

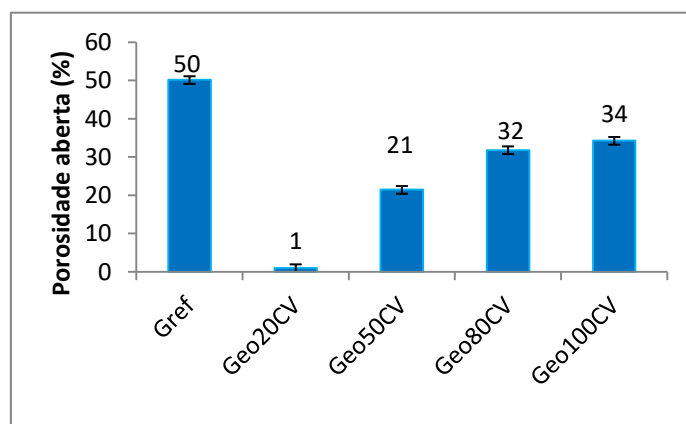


Figura 4.7 – Resultados de porosidade aberta

Dentro das composições geopoliméricas existe uma diminuição da porosidade aberta com o aumento da percentagem de NHL. Para além da existência de um maior consumo de água, este comportamento pode ser explicado pela reação da cal hidráulica com os elementos do geopolímero. O aumento do teor de cálcio origina uma microestrutura mais compacta, indicando que o cálcio atua como um elemento de disseminação ou precipitação. A interação

entre hidróxido de cálcio e os aluminosilicatos dissolvidos pode resultar em produtos como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminosilicato de cálcio (ambos em estado amorfo) que contribuem para uma maior compacidade dos *grouts* (Temuujin *et al.*, 2009).

Os resultados de porosidade aberta estão em conformidade com os da massa volúmica, discutidos no capítulo anterior. Quanto maior é a massa volúmica do *grout*, menor é a sua porosidade e vice-versa. Os valores dos *grouts* à base de geopolímero são inferiores aos obtidos em *grouts* de cal hidráulica natural e micro-sílica, estudos por Jorne *et al.* (2012), que se encontram na ordem de grandeza de Gref. Em pastas geopoliméricas estudadas por Temuujin *et al.* (2009), de cinzas volantes e hidróxido de sódio misturado com silicato de sódio, a adição de diferentes percentagens (entre 1 a 3wt%) de óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) resulta numa porosidade aberta na ordem dos 15%. Este valor é inferior aos obtidos em Geo100CV, Geo80CV e Geo50CV e superior ao Geo20CV. Não é possível fazer uma comparação clara entre estes resultados pois estamos a falar de geopolímeros formados com diferentes soluções ativadoras e adição de diferentes fontes de cálcio.

4.2.3 Resistência à tração por flexão

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração por flexão não permitem tirar qualquer conclusão ou obter uma correlação possível com outros ensaios ou autores. Este acontecimento pode ter sido causado pela existência de fragilidades em determinadas secções dos provetes (possivelmente provocadas pelo processo de desmoldagem e manuseamento dos provetes). Para eliminar estes erros deveria ter sido feita uma amostra de ensaios mais significativa.

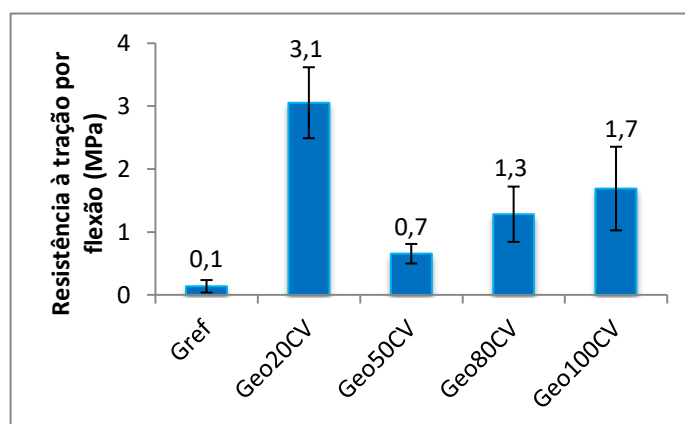


Figura 4.8 – Resultados da resistência à flexão

De qualquer maneira são apresentados, na figura 4.8, os resultados obtidos para o ensaio de tração por flexão onde se verifica, apesar do grande desvio padrão, um aumento da resistência (com exceção de Geo20CV) com o aumento da dosagem de geopolímero.

4.2.4 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão é o ensaio de carga mais representativo, principalmente nos *grouts*, devido às condições e função a que se destinam na alvenaria consolidada. Pelo gráfico apresentado na figura 4.9, é possível verificar a existência de maiores resistências em qualquer uma das composições geopoliméricas face à mistura de referência (Gref) e, dentro destas, o aumento da resistência com a diminuição da percentagem de NHL, sendo o maior valor obtido para a composição formulada só com cinzas volantes e solução NaOH (Geo100CV).

Fazendo primeiro uma análise entre o *grout* de referência (Gref) e as composições à base de geopolímero, a maior resistência à compressão destas deve-se às ligações formadas durante a reação de geopolimerização. Depois da dissolução do material precursor e da fase de gel (responsável pela organização do sistema e a formação das ligações) existe a fase de endurecimento onde ocorre a consolidação da rede tridimensional de aluminosilicatos produzida pela reação global de geopolimerização (Si-O-Al-O). Esta estrutura amorfa possui uma elevada resistência mecânica, comparável com a dos ligantes à base de cimento, e portanto superior à ligação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) resultante da reação de hidratação da cal hidráulica natural.

A substituição de cinzas volantes por NHL reduz a resistência à compressão dos *grouts* de geopolímero. Isto pode ser explicado pelo desenvolvimento insuficiente da rede tridimensional de aluminosilicatos devido à presença de cálcio, em detrimento das cinzas volantes, que interfere na reação de geopolimerização (Temuujin *et al.*, 2009). O facto da reação não se dar na totalidade leva à ocorrência de um fenómeno peculiar: o aumento da percentagem de NHL leva simultaneamente à diminuição da resistência à compressão e diminuição da porosidade aberta (figuras 4.9 e 4.7), propriedades que normalmente apresentam desenvolvimento contrário entre elas. No entanto, existem estudos de geopolímeros em que a substituição do material precursor por pequenas percentagens de elementos cálcicos, tais como, óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) em Temuujin *et al.* (2009) e fonte de silicato de cálcio (CaSiO₃) em Yip *et al.* (2008), contribuem para o aumento das propriedades mecânicas.

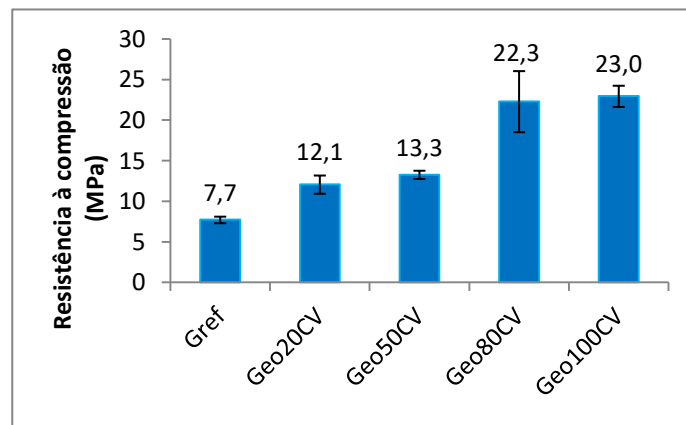


Figura 4.9 – Resultados da resistência à compressão

Os resultados apresentados para os *grouts* à base de geopolímero são superiores aos resultados de *grouts* de cal hidráulica natural estudados por Telha (2015), Gouveia (2017) (com nano-partículas de sílica e maior dosagem de SP), Baltazar *et al.* (2014) (com sílica de fumo e maior dosagem de SP) e Jorne *et al.* (2012) (com micro-sílica e maior dosagem de SP), entre outros. *Grouts* à base de geopolímero estudados por Wang *et al.* (2018) formulados com escória de alto forno, solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativador alcalino (rácio s/l igual a 0,47) e agente redutor de água, apresenta uma resistência à compressão aos 7 dias de 23MPa, igual à obtida nesta dissertação para Geo100CV (aos 28 dias). Aboulayt *et al.* (2018), em *grouts* formulados com cinzas volantes, solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativador alcalino (rácio s/l igual a 0,75) e agente estabilizador, obteve valores inferiores (6MPa) aos aqui apresentados. Uma pasta geopolimérica com composição semelhante a Geo100CV (12M de NaOH e cinzas volantes, com 0,3s/l) mas sem SP apresenta uma resistência à compressão de 15MPa e foi estudada por Somna *et al.* (2011).

Temuujin *et al.* (2009), já aqui referido, estudou pastas de geopolímero com cinzas volantes, solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativador alcalino e obteve resistências na ordem dos 12 MPa. A presença de componentes cálcicos nesta composição (1 a 3wt%) aumentou a resistência para valores de 25MPa. Este comportamento foi precisamente o contrário do que aconteceu aos *grouts* de geopolímero apresentados nesta dissertação.

É importante referir que, a elevada resistência mecânica obtida nos *grouts* geopoliméricos poderá ser desfavorável para a consolidação de alvenarias antigas (onde as tensões de compressão instaladas são apenas de 5MPa) pois pode gerar heterogeneidades em termos mecânicos alterando o fluxo de forças, tendo como consequência a rutura frágil da parede.

4.2.5 Absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade descreve a capacidade de um *grout* absorver água de forma natural, sem se exercer pressão, e é traduzida pela massa de água absorvida por área de material, devido a forças capilares. Esta absorção decorre essencialmente em duas fases, sendo a primeira fase rápida e a segunda mais lenta, em que a água é principalmente transportada por difusão. As características de absorção de água por capilaridade de uma calda dependem das características da sua estrutura porosa, ou seja, da dimensão, quantidade e conectividade dos diferentes poros (Páscoa, 2012).

Na prática, o ensaio de absorção de água por capilaridade indica a quantidade de água absorvida pelos provetes por unidade de superfície em contacto com a água, em função do tempo (traduzida pelo gráfico da figura 4.10) e a velocidade com que ocorre essa absorção numa fase inicial, é dada pelo coeficiente de capilaridade, CC (figura 4.11).

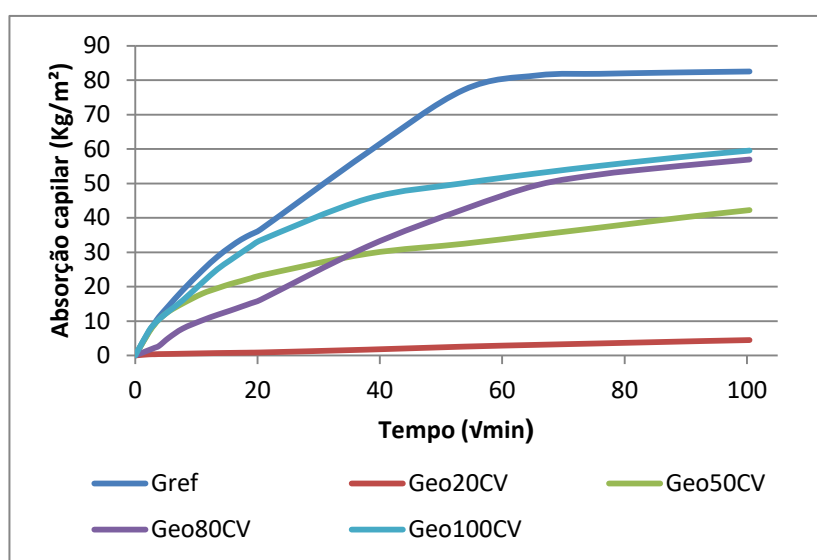


Figura 4.10 – Curvas de absorção de água por capilaridade

Pela observação da figura 4.10 podemos constatar que qualquer uma das composições geopoliméricas possui menor capacidade de absorção de água por capilaridade que a mistura de referência, sendo o menor valor obtido para Geo20CV (cerca de 90% inferior a Gref). O aumento da percentagem de NHL nos *grouts* à base de geopolímero aparentemente origina uma alteração na porometria o que contribui para a diminuição da absorção capilar. Estes resultados estão em conformidade com os resultados de porosidade aberta uma vez que, maior porosidade é caracterizada por maior capacidade de armazenamento de água.

Pela observação conjunta das figuras 4.10 e 4.11 conseguimos perceber que o *grout* Gref exibe maior absorção capilar e maior CC. Este tipo de comportamento é acompanhado por Geo100CV e Geo20CV (neste caso a quantidade de água absorvida é quase nula). No entanto, os *grouts* Geo80CV e Geo50CV apresentam um comportamento atípico: apesar de ambos demonstrarem uma absorção capilar semelhante numa fase inicial, que é traduzida por valores próximos de CC, o primeiro possui uma tendência maior, em relação às outras misturas, para o aumento da quantidade de água absorvida (no gráfico da figura 4.10 apresenta uma reta) chegando mesmo a alcançar um valor muito próximo de Geo100CV; o segundo demonstra uma estabilização do valor de água absorvida ao longo do tempo de ensaio. Este comportamento pode ser explicado pela presença de eflorescências e consequente degradação dos provetes ao longo do ensaio, manifestadas pelo aparecimento de fissuras e, nos casos mais graves, desagregação.

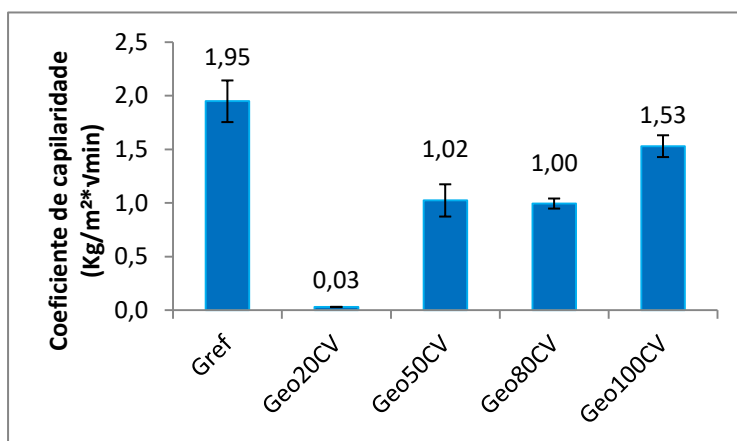


Figura 4.11 – Coeficiente de capilaridade

De facto, quando foram desmoldados, os provetes com maiores percentagens de cinzas volantes (Geo100CV, Geo80CV e Geo50CV) já apresentavam sinais de eflorescências. Com o decorrer do ensaio de absorção de água por capilaridade a sua presença acentuou-se, principalmente nos provetes que combinavam NHL com CV (Geo20CV, Geo80CV e Geo50CV). De Rossi *et al.* (2018) também observou este fenómeno no ensaio de capilaridade de argamassas geopoliméricas constituídas por cinzas volantes e metacaulino, como materiais precursores, e silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativador alcalino. O autor revela que uma possível explicação é baseada no excesso de catiões Na^+ (pela solução NaOH) e Ca^+ (pelas CV e pela cal hidráulica neste caso). Quando os provetes entram em contato com a água existe a dissolução dos sais e a sua migração, através dos poros, até à superfície dos *grouts* formando depósitos salinos.

Os resultados de Gouveia (2017), para *grouts* de NHL com nano-partículas de sílica são inferiores aos obtidos (com exceção de Geo20CV) em relação à absorção capilar e superiores em relação ao CC. Isto significa que, apesar de a absorção capilar ser mais lenta numa fase inicial, os *grouts* à base de geopolímero absorvem maior quantidade de água ao longo do tempo. Gomes (2016), em *grouts* de NHL com óleo de linhaça, obteve resultados de maior absorção capilar, em relação aos valores aqui apresentados, e menores CC (com exceção de Geo20CV). Em argamassas geopoliméricas formuladas com cimento, cinzas volantes, metacaulino, hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio, estudadas por Cunha (2013), os valores do coeficiente de capilaridade são superiores aos valores obtidos para os *grouts* geopoliméricos.

4.2.6 Secagem

O objetivo deste ensaio é avaliar o comportamento das várias composições de *grout* face à quantidade de água perdida pelos provetes, ao longo do tempo, desde o estado saturado. O processo de secagem pode ser dividido em três fases: na fase 1 considera-se o material saturado (a maioria dos poros estão preenchido com água); com o início da secagem, a água líquida é transportada até à superfície exterior do material (frente de secagem), devido maioritariamente a forças de capilaridade, e é nesta superfície que se inicia a evaporação da água. A fase 2 começa quando o fluxo de água líquida que atinge a superfície do material é pequeno levando a um recuo da frente de secagem para o interior; neste caso, o transporte de água desde a frente de secagem até à superfície do material passa a ser por difusão do vapor no espaço poroso. Quando deixa de existir água líquida no material inicia-se a fase 3, onde a secagem é apenas controlada pela difusão de vapor até ao equilíbrio higroscópico (Páscoa, 2012).

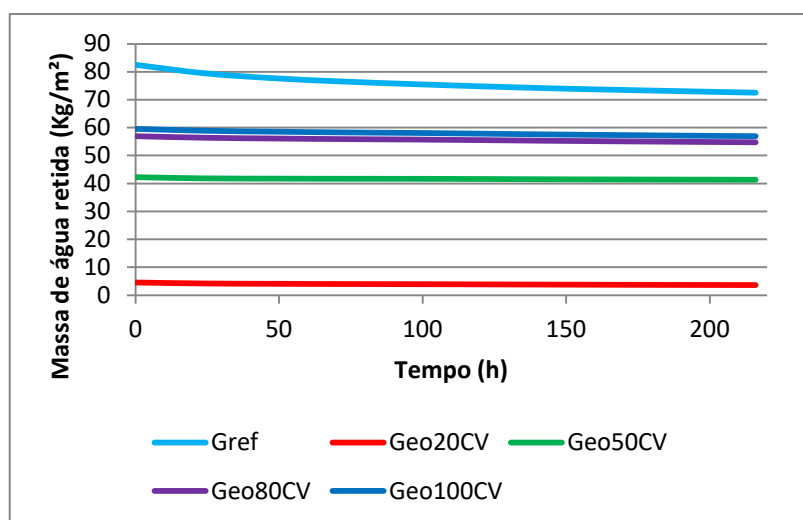


Figura 4.12 – Curvas de secagem

Na figura 4.12 são apresentadas as curvas de secagem para todos os *grouts*, onde se relaciona a massa de água retida em cada instante, em função do tempo. Pela sua análise, apesar de não ser possível observar com exatidão as três fases do processo de secagem, consegue perceber-se que Gref possui um desenvolvimento mais acentuado (correspondente a maior quantidade de água perdida) e que todas as composições geopoliméricas apresentam um comportamento semelhante entre elas e praticamente constante ao longo do tempo.

No gráfico da figura 4.13 é apresentada a taxa de secagem (TS), que indica a velocidade de secagem nos instantes iniciais de cada composição (corresponde ao declive do troço inicial da curva de secagem). O maior valor de TS é obtido por Gref, o que faz sentido pois foi a mistura que absorveu mais água durante o ensaio de capilaridade. Nas restantes composições a TS diminui com a introdução de NHL. Estes baixos valores sugerem que os *grouts* à base de geopolímero possuem uma reduzida permeabilidade, equiparando-se ao comportamento de argamassas cimentícias. A única composição que justifica este comportamento é Geo20CV pois, durante o ensaio de capilaridade, a quantidade de água absorvida foi mínima. A formulação Geo50CV é a que apresenta o comportamento mais incoerente (elevada absorção de água e reduzida TS), o que pode ser explicado pela degradação acentuada dos provetes (presença fissuras e desagregação), portanto, estes resultados não permitem a realização de uma análise clara sobre o seu desempenho.

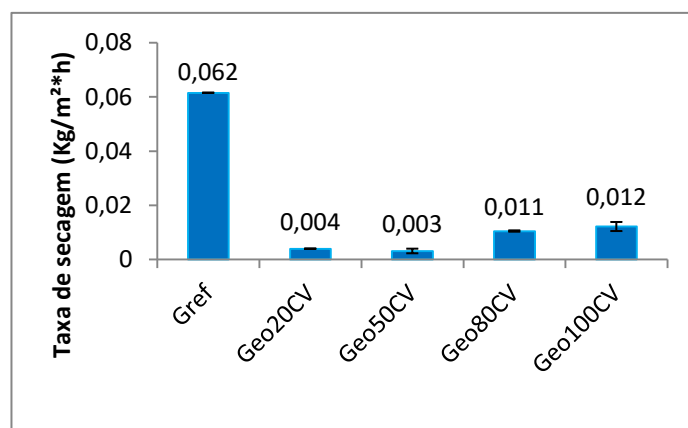


Figura 4.13 – Taxa de secagem

O índice de secagem (IS), representado na figura 4.14, indica a evolução global do processo de secagem. Quanto menor for IS melhor é a capacidade de secagem dos *grouts*. O menor valor foi obtido por Geo20CV seguido por Gref. As restantes composições geopoliméricas (Geo100CV, Geo80CV e Geo50CV) apresentaram piores valores de IS e muito próximos entre si. Isto significa que a presença de NHL (até 50%) não tem interferência no processo de secagem. Uma possível explicação para estes resultados é o facto da

microestrutura dos geopolímeros ser mais tortuosa e bloquear ou dificultar a difusão de vapor de água, não permitindo a secagem das misturas. Este comportamento é similar ao de uma argamassa de cimento, onde é difícil obter uma boa permeabilidade ao vapor de água devido à sua compacidade.

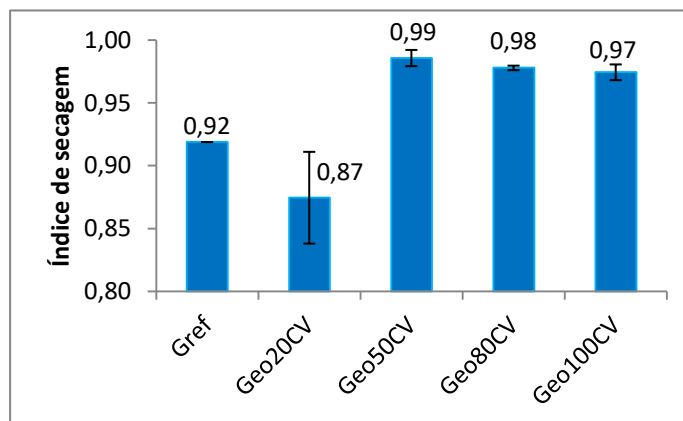


Figura 4.14 – Índice de secagem

Os valores do índice de secagem obtidos por Gouveia (2017) e Gomes (2016) em *grouts* de NHL, com nano-partículas de sílica e com óleo de linhaça, respetivamente, são inferiores e portanto melhores, aos resultados aqui observados.

4.2.7 Resistência ao ataque por cloretos

A resistência aos cloretos é um dos ensaios mais agressivos a que as amostras são sujeitas. O objetivo deste ensaio é determinar a capacidade resistente dos *grouts* à erosão, desgaste e empolamento promovido pelas reações entre os cloretos e seus constituintes. Como já foi referido no capítulo 2.4.3, os geopolímeros têm tendência para a formação de eflorescências o que pode contribuir para o insucesso destas composições neste ensaio. De facto, antes da realização do ensaio todos os *grouts* à base de geopolímero apresentavam eflorescências. A avaliação da resistência aos cloretos foi executada com base numa análise visual e através da variação de massa dos provetes.

Pela observação do gráfico da figura 4.15, que relaciona a variação de massa dos provetes com o número de ciclos de ensaio, podemos constatar que existe um aumento da massa dos *grouts* numa fase inicial. No decorrer do primeiro ciclo a absorção de água e, consequentemente de sais, seguida pela secagem dos provetes, conduz a um aumento do volume de sais no estado sólido no seu interior provocando assim a sua expansão. Geo20CV é a única composição que não exhibe este comportamento devido à sua reduzida porosidade, que não permite a penetração da água com os sais.

Sempre que existe uma descida abrupta nas curvas do gráfico significa que ocorreu uma desagregação acentuada ou desintegração de algum provete da respetiva composição. Isto acontece em Geo50CV (no ciclo 2 e entre os ciclos 7 e 10), em Geo80CV (entre os ciclo 6 e 9) e em Gref (no ciclo 5 e 9). Geo100CV e Geo20CV apresentaram uma perda de massa progressiva e sem grandes oscilações sendo essa perda mais significativa no segundo caso. Pela análise do gráfico pode inferir-se que Geo100CV obteve o melhor comportamento pois, apesar da presença crescente de eflorescências ao longo do ensaio (causadas pelo excesso do ião Na^+ proveniente do ativador alcalino NaOH e da solução NaCl), é a composição que apresenta uma variação de massa praticamente nula em relação à massa inicial. Isto significa que, em Geo100CV, as eflorescências não vão comprometer, pelo menos durante o tempo de ensaio, as ligações de aluminosilicatos (Si-O-Al-O) formadas durante a reação de geopolimerização, mantendo assim a integridade dos provetes. Gref também demonstrou um comportamento aceitável, com eflorescências a serem visíveis ao fim do quarto ciclo e com uma perda de massa de 10% em relação à massa inicial.

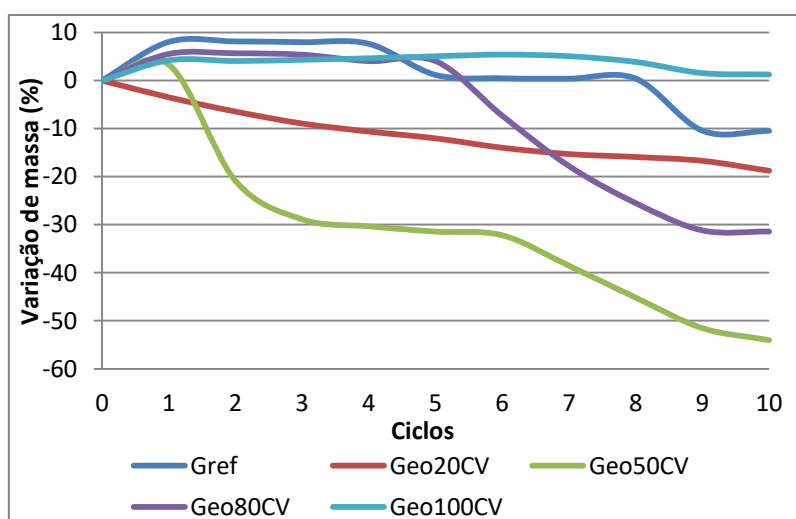


Figura 4.15 – Ensaio de resistência ao ataque por cloretos: registo da perda de massa ao longo de 10 ciclos

Os *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica (Geo80CV, Geo50CV e Geo20CV) apresentam o pior comportamento no ensaio de resistência aos cloretos. Nestas composições, tanto a perda de massa como a existência de eflorescências são evidentes e progressivas com o decorrer dos ciclos, sendo a formulação Geo50CV aquela que apresenta piores resultados. Este comportamento pode ser explicado pela presença de mais iões Na^+ disponíveis, causado pela substituição das cinzas volantes por NHL, que baixa a alcalinidade do meio e interfere com

a formação do gel geopolimérico, o que origina uma incompleta reação de geopolimerização e consequentemente, fraca interação da estrutura tridimensional de aluminossilicatos.

Em geopolímeros, o aparecimento mais acentuado de eflorescências na presença de espécies cálcicas também foi observado por Dias (2012), com a adição de hidróxido de cálcio a argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio e silicato de sódio.

4.3 Síntese dos resultados obtidos e conclusões gerais

Ao longo desta dissertação foram estudados os comportamentos das várias composições geopoliméricas formuladas: uma constituída exclusivamente por cinzas volantes e ativador alcalino e as restantes em que a percentagem de geopolímero variava com a percentagem de NHL. Após a realização dos ensaios e a análise e discussão dos resultados obtidos (apresentados de forma sucinta na tabela 4.1) é efetuada, neste ponto, uma avaliação geral do comportamento destes *grouts* relativamente às suas propriedades no estado fresco e no estado endurecido.

Tabela 4.1 – Síntese dos resultados obtidos nos ensaios realizados

Parâmetros de ensaio		Grouts				
		Gref	Geo20CV	Geo50CV	Geo80CV	Geo100CV
Estado Fresco	Estabilidade Var. MV [%]	68	-	-	72	89
	τ_0 [Pa]	0,007	4,713	19,140	1,429	0,424
	K [Pa.s ⁿ]	0,02	1,85	13,94	2,31	2,12
	IF [-]	1,00	0,49	0,58	0,90	0,92
Estado Endurecido	MV [Kg/m ³]	1338	1784	1528	1418	1390
	P _{aberta} [%]	50	1	21	32	34
	R _t [MPa]	0,1	3,1	0,7	1,3	1,7
	R _c [MPa]	7,7	12,1	13,3	22,3	23,0
	Abs. Capilar [Kg/m ²]	82,5	4,5	42,3	57,0	59,5
	CC [Kg/m ² .vmin]	1,95	0,03	1,02	1,00	1,53
	Secagem					
	Massa água retida [Kg/m ²]	72,5	3,6	41,3	54,8	57,0
	TS [Kg/m ² .h]	0,062	0,004	0,003	0,011	0,012
	IS [-]	0,92	0,87	0,99	0,98	0,97
	Resistência aos cloretos	-10,5	-18,8	-54,0	-31,5	1,3
	Var. Massa [%]					

4.3.1 Estabilidade e medições reológicas

Relativamente aos ensaios no estado fresco, nomeadamente no ensaio de estabilidade, é possível constatar que a composição unicamente à base de geopolímero é a que apresenta melhor estabilidade pois é aquela que, no final do ensaio, demonstra a menor variação de massa volúmica. A extrema reação de hidratação que existe neste tipo de *grouts* consome grande parte da água existente na solução de hidróxido de sódio, originando menor instabilidade do que aquela que ocorre em *grouts* de NHL e água. Já a presença de pequenas percentagens de cal hidráulica nas misturas geopoliméricas confere, numa fase inicial, melhor estabilidade, no entanto, com o decorrer do ensaio, existe maior deposição de partículas originando menor estabilidade, sendo os resultados obtidos próximos dos do *grout* de referência.

No que diz respeito às medições reológicas, os parâmetros de consistência e tensão de cedência das composições geopoliméricas revelaram-se superiores aos obtidos para *grouts* de cal hidráulica natural. Dentro dos *grouts* à base de geopolímero e NHL os mesmos parâmetros apresentaram um crescimento em função do aumento da percentagem de cal, sendo esse crescimento bastante acentuado na mistura com percentagens iguais de NHL e cinzas volantes. A utilização de uma solução de NaOH, nos *grouts* geopoliméricos, com viscosidade superior à da água tem influência direta no aumento dos parâmetros reológicos. Aliado a isso, a substituição da fonte de aluminossilicatos (CV) por NHL (que possui partículas com maior superfície específica) ajuda a consumir a água presente nas misturas e interfere na reação de geopolimerização, tendo como consequência a diminuição do índice de fluidez e o aumento da consistência e tensão de cedência. A composição Geo20CV apresenta resultados bastante incoerentes, possivelmente devido a erros durante a realização do ensaio, portanto não é possível fazer uma análise sobre o seu real comportamento reológico. No entanto, a trabalhabilidade da mistura, quando comparada com as outras composições, sugere que os valores de tensão de cedência e consistência seriam, eventualmente, superiores aos restantes *grouts* estudados.

Tendo em conta os resultados provenientes dos ensaios reológicos, os *grouts* geopoliméricos com percentagem de NHL superior ou igual a 50% não se adequam ao processo de injeção de caldas devido à sua elevada consistência e tensão de cedência, que consequentemente, originam composições com trabalhabilidade próxima de uma pasta, ou seja, composições pouco fluidas e com baixa velocidade de escoamento, sendo necessário aplicar uma grande pressão de injeção para esse escoamento se iniciar.

4.3.2 Resistência mecânica e porosidade aberta

Os resultados no estado endurecido de massa volúmica, porosidade aberta e resistência à compressão apresentam um desenvolvimento e uma relação peculiar entre si. A massa volúmica de todos os *grouts* à base de geopolímero é superior relativamente a da mistura de referência, e o seu valor vai aumentando com o incremento da percentagem de NHL nestes *grouts*. Os resultados de porosidade aberta apresentam, como era expectável, um desenvolvimento inverso, ou seja, o menor valor de massa volúmica corresponde ao maior valor de porosidade aberta. No que diz respeito à resistência à compressão, o *grout* de referência apresenta um comportamento “natural” (menor resistência à compressão e maior porosidade aberta), no entanto, nas composições geopoliméricas o desenvolvimento crescente de porosidade aberta é acompanhado por um desenvolvimento crescente da resistência mecânica, que ocorre com a diminuição da percentagem de NHL.

A porosidade aberta da mistura de referência é 32% superior à da composição de geopolímero constituída unicamente por CV devido à maior reação de hidratação que ocorre neste tipo de *grout*, que leva a uma menor quantidade de água livre e, conseqüentemente, a um menor volume de poros. A presença de NHL nas formulações geopoliméricas ajuda a consumir a água existente e a sua interferência na reação de geopolimerização origina uma microestrutura mais compacta. A redução da porosidade do *grout* à base de geopolímero com maior percentagem de NHL face à mistura de referência é de 98%.

Nos *grouts* à base de geopolímero, a estrutura tridimensional de aluminosilicatos (Si-O-Al-O) formada durante a reação de geopolimerização possui uma maior resistência à compressão do que as ligações C-S-H resultantes da reação de hidratação da cal hidráulica natural (cerca de 66% superior). A presença de NHL nestas misturas e conseqüente redução das CV (fonte de aluminosilicatos), apesar de originar uma microestrutura mais fina e compacta, não permite a formação total e a consolidação dessa rede geopolimérica, resultando numa diminuição das propriedades mecânicas, sendo a diminuição mais acentuada entre os 80% e 50% de NHL.

Face aos resultados apresentados conclui-se que os *grouts* à base de geopolímero, independentemente da percentagem de NHL, possuem maior resistência à compressão dos que os *grouts* de cal hidráulica natural, possibilitando a aplicação de uma maior carga no interior da estrutura injetada.

4.3.3 Comportamento face à água e resistência aos cloretos

A avaliação do comportamento dos *grouts* face à água efetuou-se através de ensaios de absorção de água por capilaridade e de secagem. As composições geopoliméricas apresentaram menor absorção capilar que a mistura de referência (redução de 28% para mistura constituída unicamente por geopolímero), sendo os seus valores decrescentes em função da percentagem crescente de NHL. Estes resultados estão em conformidade com os resultados de porosidade aberta uma vez que maior porosidade é caracterizada por maior capacidade de armazenamento de água. Os *grouts* à base de geopolímero, principalmente aqueles com 50% e 80% de CV, apresentaram uma progressiva degradação ao longo do ensaio de absorção de água por capilaridade causada pela presença, cada vez mais acentuada, de eflorescências devido à incompleta reação de geopolimerização. Este comportamento pode explicar a discordância dos resultados obtidos, tanto neste ensaio como no ensaio de secagem.

No que respeita à secagem dos *grouts*, os melhores valores do índice de secagem foram obtidos pela mistura de referência e pela composição geopolimérica com maior percentagem de NHL (explicado, neste caso, pelo facto da quantidade de água absorvida durante o ensaio de capilaridade ter sido praticamente nula). As restantes composições geopoliméricas apresentam piores valores de secagem devido à sua estrutura menos porosa que dificulta este processo, existindo uma diferença máxima de 7% em relação à mistura de referência.

Com base nestes resultados é possível concluir que os *grouts* à base de geopolímero apresentam melhor comportamento face à absorção capilar e pior face à secagem, em relação a *grouts* de cal hidráulica natural. Os *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica possuem um comportamento irregular quando se encontram em contato com a água. No entanto, a injeção destas composições no interior das paredes de alvenaria antiga poderá ser viável porque o acesso e a presença de água, apesar de ser possível, é limitada (dependendo da zona da alvenaria).

Logo, o comportamento global da composição unicamente à base de geopolímero é positivo uma vez que a fraca secagem por parte do *grout* pode ser compensada pela reduzida capilaridade. As composições geopoliméricas com NHL apresentam comportamentos bastante adversos na presença de água

Relativamente à resistência aos cloretos, são os *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica que apresentam os piores resultados, devido à incompleta reação de geopolimerização que resulta numa maior presença de sais e, consequentemente, maior

tendência para a formação de eflorescências. Nos *grouts* unicamente constituídos por CV, apesar da presença visível de eflorescências, a força da rede tridimensional de aluminosilicatos permite resistir ao ataque de cloretos, sendo esta composição aquela que apresenta melhores resultados relativamente à perda de massa.

5. Conclusões e desenvolvimentos futuros

A presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento do estudo de *grouts* à base de geopolímeros e cal hidráulica natural para consolidação de alvenarias antigas. Para isso foram realizados, durante a campanha experimental, ensaios físicos, mecânicos e de durabilidade, que visam caracterizar o comportamento dos *grouts* no estado fresco e endurecido. Os resultados obtidos foram comparados entre si e com os de outros autores, com estudos semelhantes no âmbito de *grouts* de cal hidráulica natural e com estudos no âmbito de diferentes materiais geopoliméricos. Neste capítulo são apresentadas as conclusões retiradas da análise e discussão dos resultados referidos, avaliando a viabilidade da utilização desta nova solução na reabilitação do património edificado.

5.1 Considerações finais

Em relação às propriedades no estado fresco verificam-se que os *grouts* à base de geopolímero, comparativamente com *grouts* de cal hidráulica natural, apresentam melhorias quanto à estabilidade e demonstram pior comportamento reológico. A presença combinada de NHL e geopolímero é nefasta do ponto de vista reológico existindo composições que não cumprem os requisitos necessários de trabalhabilidade e fluidez para a injeção em alvenarias antigas. No entanto, à medida que a dosagem de geopolímero vai aumentando as propriedades reológicas vão melhorando e aproximam-se do *grout* de cal hidráulica natural.

Todos os *grouts* à base de geopolímero apresentam eflorescências no estado endurecido que não comprometem o desempenho mecânico, mas a sua presença interfere negativamente no comportamento destes *grouts* face à água, nomeadamente nas composições que combinam NHL com geopolímero, originando pior desempenho em relação aos *grouts* de cal hidráulica natural. Todas as formulações geopoliméricas estudadas exibem menor porosidade aberta (que aumenta com a percentagem de CV) e maior resistência mecânica (que aumenta com a percentagem de CV) quando comparadas com *grouts* de cal hidráulica natural.

Em suma, considera-se que foram atingidos os objetivos propostos no início da presente dissertação sendo viável a utilização de *grouts* à base de geopolímero e cal hidráulica natural na consolidação de alvenarias antigas. Todavia, conclui-se que a presença de geopolímero nos *grouts* de cal hidráulica natural em percentagens inferiores a 80% revela-se nociva no desempenho global destas composições.

5.2 Desenvolvimentos futuros

Os geopolímeros são materiais promissores e muito versáteis que ainda se encontram em fase de desenvolvimento. A sua utilização na área da construção é relativamente recente e o estudo desta tecnologia, desenvolvido na presente dissertação, para produção de *grouts* de consolidação de alvenarias antigas é extremamente inovador, portanto, torna-se imprescindível a realização de mais trabalhos de investigação a fim de compreender e potencializar o seu desempenho e aproveitamento. Sugerem-se os seguintes estudos:

- Avaliar a porometria através da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, de forma a saber a dimensão dos poros.
- Realizar ensaios de aderência, com o intuito de caracterizar os *grouts* à base de geopolímero quanto à sua ligação com os restantes elementos constituintes do meio poroso.
- Estudar *grouts* à base de geopolímero com menores percentagens de NHL (inferiores a 20%) para perceber a sua influência no desempenho destes.
- Avaliar novas formulações de *grouts* à base de geopolímero com diferentes rácios solução/ligante e diferentes percentagens de SP de forma a potenciar a sua maior fluidez.
- Estudar novos *grouts* à base de geopolímero com diferentes materiais percursores (metacaulino, sílica de fumo, escórias de alto forno) e diferentes soluções ativadoras (hidróxido de potássio, combinação de hidróxido de sódio com silicato de sódio, combinação de hidróxido de potássio com silicato de potássio).
- Estudar diferentes concentrações de solução ativadora de forma a conceber a concentração ótima a utilizar em *grouts*.
- Estudar a influência de diferentes procedimentos de amassadura no comportamento de *grouts* geopoliméricos.
- Estudar formas de reduzir eflorescências em *grouts* à base de geopolímero.
- Avaliar diferentes procedimentos de cura de maneira a perceber melhor o comportamento de *grouts* à base de geopolímero.
- Simular e desenvolver estudos de injeção de *grouts* geopoliméricos em modelos reduzidos que reproduzam as propriedades físicas e mecânicas de uma alvenaria antiga.
- Caracterizar a estrutura/microestrutura da matriz geopolimérica, através ensaios de análise termogravimétrica, difração de raios-X e espectro de Infravermelho, para compreender os mecanismos de ativação e identificar produtos obtidos.

Referências Bibliográficas

- Aboulayt, A., Jaafri, R., Samouh, H., El Idrissi, A. C., Roziere, E., Mussa, R., & Loukili, A. (2018). Stability of a new geopolymer grout: Rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures. *Construction and Building Materials*, 181, 420-436.
- Al Bakri, A. M., Kamarudin, H., Kareem, O., Ruzaidi, C. M., Rafiza, A. R., & Norazian, M. N. (2012). Optimization of Alkaline Activator/fly ash Ratio on The Compressive Strength of Manufacturing Fly ash-based Geopolymer. *Applied Mechanics and Materials*, 110-116, 734-739.
- Almeida, C., Guedes, J. P., Arêde, A., Costa, C. Q., & Costa, A. (2012). Physical characterization and compression tests of one leaf stone masonry walls. *Construction and Building Materials*, 30, 188-197.
- Anzani, A., Binda, L., Fontana, A., & Pina-Henriques, J. (2004). An experimental investigation on multiple-leaf stone masonry. *13th International Brick and Block Masonry Conference Amsterdam*.
- Arulrajah, A., Kua, T.-A., Suksiripattanapong, C., Horpibulsuk, S., & Shen, J. S. (2017). Compressive strenght and microstructural properties of spent coffee grounds-bagasse ash based geopolymers with slag supplements. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1491-1501.
- Assi, L. F., Deaver, E., & Ziehl, P. (2018a). Effect of source and particle size distribution on the mechanical and microstructural properties of fly Ash-Based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 167, 372-380.
- Assi, L. N., Deaver, E., & Ziehl, P. (2018b). Using sucrose for improvement of initial and final setting times of silica fume-based activating solution of fly ash geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 191, 47-55.
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M., & Cidade, M. T. (2013a). Performance improvement of hydraulic lime based grouts for masonry consolidation: an experimental study. *Structural Studies, Repairs and Maintenance of Heritage Architecture XIII*, 131, 417-430.
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M., & Cidade, M. T. (2015). Contribution to the design of hydraulic lime-based grouts for masonry consolidation. *Journal of Civil Engineering and Management*, 21(6), 698-709.
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M., & Jorne, F. (2012). Optimisation of flow behaviour and stability of superplasticized fresh hydraulic lime grouts through design of experiments. *Construction and Building Materials*, 35, 838-845.
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M., Jorne, F., & Cidade, M. T. (2013b). The use of rheology in the study of the composition effects on the fresh behaviour of hydraulic lime grouts for injection of masonry walls. *Rheol Acta*, 52, 127-138.

- Baltazar, L. G., Henriques, F. M., Jorne, F., & Cidade, M. T. (2014). Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts. *Construction and Building Materials*, 50, 584-597.
- Barnes, H. A. (2000). *A handbook of elementary rheology*. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology - Rheology series* (Vol. 3). Amestardan: Elsevier.
- BASF (2008). Mode of Action of Superplasticizers for cement based construction materials. *Technical Leaflet - BASF the chemical company*.
- Biçer-simsir, Griffin, I., Palazzo-Bertholon, B., & Rainer, L. (2009). Lime-based injection grouts for the conservation of architectural surfaces. *Studies in Conservation*, 54(1), 3-17.
- Binda, L., Modena, C., Baronio, G., & Abbaneo, S. (1997). Repair and investigation techniques for stone masonry walls. *Construction and Building Materials*, 11, 133-142.
- Binda, L., Saisi, A., & Tiraboschi, C. (2000). Investigation procedures for the diagnosis of historic masonries. *Construction and Building Materials*, 14, 199-233.
- Bras, A. M. (2011). *Grout optimization for masonry consolidation*. Tese para Obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Bras, A. M., & Henriques, F. M. (2009). The influence of the mixing procedures on the optimization of fresh grout properties. *Materials and Structures*, 42, 1423-1432.
- Bras, A. M., & Henriques, F. M. (2012). Natural hydraulic lime based grouts – The selection of grout injection parameters. *Construction and Building Materials*, 26, 135-144.
- Bras, A. M., Henriques, F. M., & Cidade, M. T. (2010). Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime. *Construction and Building Materials*, 24, 1511-1517.
- Cardoso, T. F. (2015). *Influência da exsudação e da perda de água nas propriedades reológicas de grouts*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Carta de Atenas. (1931). *Conferência Internacional de Atenas sobre o Restauro dos Monumentos*.
- Carta de Veneza. (1964). *IIº Congresso Internacional de Arquitectos e Técnicos de Monumentos Históricos*.
- Colagelo, F., Roviello, G., Ricciotti, L., Ferrándiz-Mas, V., Messina, F., Ferone, C., Tarallo, O., Cioffi, R., & Cheeseman, C. R. (2018). Mechanical and thermal properties of lightweight geopolymer composites. *Cement and Concrete Composites*, 86, 266-272.

- Cunha, M. J. (2013). *Durabilidade de Geopolímeros Monofásicos*. Tese de Mestrado, Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Portugal.
- Davidovits, J. (1994). Properties of Geopolymer Cements. *1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev*, 131-149.
- Davidovits, J. (2002). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. *Geopolymer 2002 Conference, Australia*.
- Davidovits, J. (2008). *Geopolymer Chemistry and Applications* (2nd ed.). France: Institut Géopolymère.
- De Rossi, A., Carvalheiras, J., Novais, R. M., Ribeiro, M. J., Labrincha, J. A., Hotza, D., & Moreira, R. F. (2018). Waste-based geopolymeric mortars with very high moisture buffering capacity. *Construction and Building Materials*, 191, 39-4.
- Dias, N. A. (2012). *Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências*. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Portugal.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van Deventer, J. S. (2007a). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917-2933.
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. (2007b). The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete". *Cement and Concrete Research*, 37, 1590-1597.
- Faria, P., Silva, V., & Flores-Colen, I. (2012a). Argamassas de cal hidráulica natural e pozolanas artificiais: avaliação laboratorial. *4º Congresso de Argamassas de Construção e ETICS da APFAC, 29 e 30 de Março, Coimbra, Portugal*.
- Faria, P., Silva, V., Grilo, J., Carneiro, J., Branco, T., Mergulhão, D., & Antunes, R. (2012b). Argamassas compatíveis com alvenarias históricas com base em cal hidráulica natural. *Conferência Internacional sobre Reabilitação de Estruturas Antigas de Alvenaria, 4 de Maio, Universidade Nova de Lisboa, Portugal*.
- Frade, A. J. (2015). *Análise da injectabilidade do grout variando o meio poroso ao longo do escoamento*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Gomes, J. G. (2016). *Caracterização experimental do comportamento reológico e mecânico de grouts com hidrófugo vegetal*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

- Gonçalves, N. A. (2013). *Caldas de Injecção Pré-Doseadas para Alvenarias Antigas, Estudo da Capacidade de Injecção*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Portugal.
- Gouveia, T. M. (2017). *Grouts de injeção com nanopartículas de sílica na consolidação de alvenarias antigas*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Gullu, H., Cevik, A., Al-Ezzi, K. M., & Gulsan, M. E. (2019). On the rheology of using geopolymer for grouting: A comparative study with cement-based grout included fly ash and cold bonded fly ash. *Construction and Building Materials*, 196, 594-610.
- Jalal, M., Pouladkhan, A., Harandi, O. F., & Jafari, D. (2015). Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 94, 90-104.
- Jorne, F., Henriques, F. M., & Baltazar, L. G. (2012). Análise das propriedades de *grout* endurecido. *4º Congreso de Patología Y Rehabilitación de Edificios, 12 a 14 de Abril, Santiago de Compostela, Espanha*.
- Jorne, F., Henriques, F. M., & Baltazar, L. G. (2015a). Evaluation of consolidation of different porous media with hydraulic lime grout injection. *Journal of Cultural Heritage*, 16, 438-451.
- Jorne, F., Henriques, F. M., & Baltazar, L. G. (2015b). Injection capacity of hydraulic lime grouts in different porous media. *Materials and Structures*, 48, 2211-2233.
- Kalagri, A., Miltiadou-Fezans, A., & Vintzileou, E. (2010). Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures. *Materials and Structures*, 43, 1135-1146.
- Livi, C. N. (2013). *Desenvolvimento de pasta de geopolímeros à base de cinza volante e hidróxido de sódio*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- Luso, E. (2012). *Análise Experimental de Caldas à Base de Cal para Injecção de Alvenaria Antiga*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Portugal.
- Luso, E., & Lourenço, P. B. (2014). Consolidação e reforço de paredes antigas de alvenaria de pedra. Injecção com caldas. *Congresso Latinoamericano REHABEND, 01 a 04 de Abril, Santander, Espanha*, 1-8.
- Luso, E., Lourenço, P. B., & Ferreira, R. M. (2007). Injecções para Consolidação de Construções em Terra. Revisão do conhecimento e métodos de ensaio. *5º Seminário de Arquitectura de Terra em Portugal, 29 de Abril, Aveiro*.

- Martínez, I., Castillo, A., Martínez, E., & Castellote, M. (2013). Physico-chemical material characterization of historic unreinforced masonry buildings: The first step for a suitable intervention. *Construction and Building Materials*, 40, 352-360.
- Matos, J. P. (2013). *Efeito da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de policarboxilato*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Mirza, J., Mirza, M. S., Roy, V., & Saleh, K. (2002). Basic rheological and mechanical properties of high-volume fly ash grouts. *Construction and Building Materials*, 16, 353-363.
- Pacheco-Torgal, F., & Jalali, S. (2009). Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland. *Ingenium: revista da ordem dos engenheiros*, 116, 66-68.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008a). Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22, 1305-1314.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008b). Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, 22, 1315-1322.
- Pacheco-Torgal, F., Moura, D., Ding, Y., & Jalali, S. (2011). Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars. *Construction and Building Materials*, 25, 3732-3745.
- Pagaimo, F. (2004). *Caracterização Morfológica e Mecânica de Alvenarias Antigas; Caso de Estudo da Vila Histórica de Tentúgal*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29, 1323-1329.
- Panda, B., Unluer, C., & Tan, M. J. (2018). Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing. *Cement and Concrete Composites*, 94, 307-314.
- Páscoa, L. S. (2012). *Índice de secagem como parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Portugal.
- Pinto, A. T. (2002). Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina (Geopolímerização). *Construção Magazine*, 3, 16-22.
- Pinto, A. T. (2004). *Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino*. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho, Portugal.

- Piotrowski, D., & Cierniewski, C. (1982). Introduction to rheology. *Acta Haematologica Polonica*, 13(3-4), 177-186.
- Ricciotti, L., Molino, A. J., Roviello, V., Chianese, E., Cennamo, P., & Roviello, G. (2017). Geopolymer Composites for Potential Applications in Cultural Heritage. *Environments*, 4 (4), 91-106.
- Rocha, T. (2016). *A influência da nano-TiO2 em pastas geopoliméricas*. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Infraestrutura, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- Rodrigues, P. F. (2004). *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes*. Tese apresentada para a obtenção do grau académico de Doutor em Engenharia Civil na especialidade de Reabilitação do Património Edificado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Rosa, C. (2013). *Caracterização de alvenarias de pedra antigas*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Roviello, G., Menna, C., Tarallo, O., Ricciotti, L., Messina, F., Ferone, C., Asprone, D., & Cioffi, R. (2017). Lightweight geopolymer-based hybrid materials. *Composites Part B*, 128, 225-237.
- Roviello, G., Ricciotti, L., Tarallo, O., Ferone, C., Colangelo, F., Roviello, V., & Cioffi, R. (2016). Innovative Fly Ash Geopolymer-Epoxy Composites: Preparation, Microstructure and Mechanical Properties. *Materials*, 9, 461-476.
- Santos, F. O. (2012). *Efeito do escorregamento dos fluidos nas superfícies de medição do reómetro sobre a viscosidade*. Relatório Final para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Industrial, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal.
- Sequeira, A. C., Frade, D., & Gonçalves, P. (2007). Cal Hidráulica - Um ligante para a reabilitação. *2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, 22 e 23 de Novembro, Lisboa*
- Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P., & Chindaprasirt, P. (2011). NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 90, 2118-2124.
- Sumajouw, D. M., Hardjito, D., Wallah, S. E., & Rangan, B. V. (2007). Fly ash-based geopolymer concrete: study of slender reinforced columns. *Journal of Materials Science*, 42, 3124-3130.
- Teixeira, M. A. (2013). *Estudo reológico de caldas hidráulicas para utilização na reabilitação do edificado*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

- Telha, F. P. (2015). *Análise da influência da alteração do ângulo de contacto na injectabilidade de grouts*. Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Temuujin, J., van Riessen, A., & Williams, R. (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 82-88.
- Valluzzi, M. R., Porto, F., & Modena, C. (2004). Behavior and modeling of strengthened three-leaf stone masonry walls. *Materials and Structures*, 37, 184-192.
- Van Germert, D., Ignoul, S., Brosens, K., & Toumbakari, E.-E. (2015). Consolidation and Strengthening of Historical Masonry by Means of Mineral Grouts: Grout Development. *Restoration of Buildings and Monuments*, 21(1), 29-45.
- Van Rickstal, F. (2000). *Grout injection of masonry, scientific approach and modeling*. PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven.
- Van Rickstal, F. (2001). Grout injection of masonry, scientific approach and modeling. *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, 7(34), 407-432.
- Vikan, H. (2005). *Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers*. Doctoral thesis for the degree of Philosophiae Doctor, Faculty of Natural Sciences and Technology, Norwegian University of Science and Technology, Norway.
- Vintzileou, E. (2006). Grouting of Three-Leaf Stone Masonry: Types of Grouts, Mechanical Properties of Masonry before and after Grouting. *Structural Analysis of Historical Constructions*, Lourenço P. B., Roca P., Modena C., Agrawal S. (eds), New Delhi, India, 41-58 .
- Vintzileou, E. (2011). Three-Leaf Masonry in Compression, Before and After Grouting: A Review of Literature. *International Journal of Architectural Heritage*, 5:4-5, 513-538.
- Wang, X. Q., Wen, P. H., Gao, Z. W., & Wang, C. H. (2018). Research on influence of water-cement ratio on workability and mechanical properties of geopolymer grouting material. *Materials Science and Engineering*, 292, 1-5.
- Welton, R. G., Cuthbert, S. J., Mclean, R., Hursthouse, A., & Hughes, J. (2003). A preliminary study of the phycollogical degradation of natural stone masonry. *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 139-145.
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 38, 554-564.

